N° D'ORDRE :
77

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES JOUSSOT-DUBIEN

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SUSCEPTIBILITÉS DIAMAGNÉTIQUES EN HAUTE FRÉQUENCE.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 juin 1957 devant la Commission d'examen.

MM. BRUS, Doyen..... *Président.*
LAFFITTE.....
ROUSSET ..... } *Examinateurs.*
PACAULT .....

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543917_0072

N° D'ORDRE :
77

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES **JOUSSOT-DUBIEN**

1re **THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SUSCEPTIBILITÉS DIAMAGNÉTIQUES EN HAUTE FRÉQUENCE.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 juin 1957 devant la Commission d'examen.

MM. BRUS, Doyen..... *Président.*
LAFFITTE.....
ROUSSET ..... } *Examinateurs.*
PACAULT .....

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

	MM.	
Doyen	BRUS.	
Doyens honoraires	PADE	Recteur honoraire de l'Acad. d'Aix.
	DUPONT	Directeur de l'École Normale Sup.
	CHAINE.	
	MERCIER.	
Professeurs honoraires	PADE	Recteur honoraire de l'Acad. d'Aix.
	BOUNHIOL.	
	DUPONT	Directeur de l'École Normale Sup.
	DAURE	Recteur de l'Acad. de Caen.
	CHAINE.	
	KASTLER	Professeur à la Sorbonne.
	QUELET	Professeur à la Sorbonne.
	PISOT	Professeur à la Sorbonne.
Professeurs . . .	MERCIER	Radioélectricité.
	DANGEARD	Botanique.
	GENEVOIS	Chimie Biol. et Phys. végétale.
	CAU	Physique expérimentale.
	BRUS	Chimie.
	AVEL	Zoologie et Phys. animale.
	ROUSSET	Physique générale.
	ROGER	Mécanique rationnelle.
	WEILL	Anatomie comparée et Embryogénie.
	DUFRESNOY	Mathématiques générales.
	LAFON	Physiologie générale.
	BOUNHIOL	Biologie animale.
	SERVANT	Physique.
	CALAS	Chimie organique.
	GAY	Minéralogie.
	LAMARE	Géologie.
	PACAULT	Chimie Physique.
	SCHOELLER	Géologie.
	DAVID	Biologie végétale.
	Mlle JOSIEN	Chimie minérale.
	COLMEZ	Méthodes Math. de la Physique.
	GUIZONNIER	Physique.
	ALLARD	Chimie.
	PATY	Chimie.
	RIBEREAU-GAYON	Œnologie et chimie agricole.
	CAMBAR	Biologie générale
	VIGNEAUX	Géologie.
	JEAN	Physique théorique.

Maître de conférences honoraire	De PUYMALY.	
Maîtres de conférences	RISS	Calcul des probabilités.
	SECHET	Botanique.
	HAGET	Zoologie expérimentale.
	BLAQUIÈRE	Physique électronique.
	HOARAU	Chimie physique.
	CREAC'H	Biologie animale.
	DOLBEAULT	Mathématiques.
	BORDES	Anthropologie et Préhistoire.

Secrétaire Principal : ARTIGUELONG

A MES PARENTS

A MA FEMME

A mon Maître

Monsieur le Professeur PACAULT

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie Physique à la Faculté des Sciences de Bordeaux sous la direction de M. le Professeur Pacault. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance pour l'aide précieuse et les conseils éclairés dont il n'a cessé de me faire bénéficier.

Je tiens également à exprimer ma respectueuse gratitude à M. le Professeur Pascal pour les encouragements affectueux qu'il m'a prodigués au cours de cette étude.

Je prie M. le Professeur Laffitte, qui m'a fait le grand honneur de venir de Paris pour juger mon travail, d'agréer l'expression de ma vive reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches.

Que M. le Doyen Brus soit assuré de ma sincère gratitude pour avoir bien voulu présider mon jury de thèse.

Je suis également très reconnaissant envers M. le Professeur Cau, Directeur de l'École de Radio, MM. Combe d'Alma et Bousseau, Assistants à la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

J'adresse aussi de bien vifs remerciements à MM. Rousset, Gay, Calas, Paty et Mlle Josien, Professeurs à la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour la bienveillance qu'ils m'ont toujours manifestée.

Il m'est particulièrement agréable de remercier ici Bernard Lemanceau, Assistant à la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour sa précieuse et amicale collaboration.

Je tiens enfin à remercier mes camarades pour leur cordiale sympathie, ainsi que le personnel du laboratoire pour son aide efficace et son dévouement.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SUSCEPTIBILITÉS DIAMAGNÉTIQUES EN HAUTE FRÉQUENCE [1]

Par M. J. JOUSSOT-DUBIEN

INTRODUCTION

Les appareils de mesure des susceptibilités magnétiques sont presque exclusivement des balances ou des appareils qui s'y ramènent. La détermination de la susceptibilité revient alors à mesurer la force à laquelle est soumise la matière dans un champ magnétique statique non homogène.

D'autres appareils, peu utilisés jusqu'à présent, sont fondés sur la variation du coefficient de self-induction d'un solénoïde lorsqu'on y introduit la substance dont on veut mesurer la susceptibilité. Cette méthode est d'une application difficile, car les susceptibilités étant de l'ordre de 10^{-6} cgs pour les substances diamagnétiques, les variations de self-induction sont très faibles. Pourtant, dès la fin du siècle dernier, von Ettingshausen (8) l'utilisa pour mesurer la susceptibilité magnétique du bismuth. Son appareil comprend deux enroulements primaires en série et deux enroulements secondaires connectés en opposition à travers un galvanomètre. Les enroulements primaires sont le siège d'un courant inversé périodiquement et, grâce à un commutateur synchrone dans le secondaire, la force électromotrice aux bornes du galvanomètre peut être équilibrée. Le cylindre de bismuth est alors introduit dans une des bobines primaires, déplaçant ainsi l'équilibre aux bornes du secondaire. La déviation observée sur le galvanomètre est

[1] Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 27 juin 1957 devant la Commission d'examen.

comparée à celle produite en introduisant dans la même bobine, à la place du cylindre de bismuth, un petit enroulement parcouru par un courant connu inversé périodiquement. Quelques années plus tard, Townsend (53) décrit un appareil du même type et mesure la susceptibilité de solutions paramagnétiques.

Par ailleurs, pour mesurer la susceptibilité des roches et des minéraux, un certain nombre d'appareils fondés sur la méthode d'induction de Hughes (21) ont été décrits (44, 48, 50). Cette méthode est comparable à celle de von Ettingshausen dans laquelle le courant inversé périodiquement est remplacé par un courant alternatif basse fréquence et le galvanomètre par un écouteur téléphonique. Grâce aux perfectionnements apportés par Grenet (12), la sensibilité d'un appareil de ce type permet d'apprécier une susceptibilité de l'ordre de 5.10^{-6}. Sauf dans le domaine de la géophysique, la méthode d'induction a été abandonnée au profit des balances, plus sensibles et plus précises, qui permettent d'effectuer des mesures de susceptibilités sur de faibles quantités de substances. Il faut attendre les années 1920 pour que les progrès de la technique permettent de reprendre avec plus d'efficacité et de précision la mise au point d'appareils utilisant la méthode d'induction. Cependant, les travaux faits dans cette voie sont peu nombreux.

Nous allons analyser rapidement les différents mémoires relatifs à la mesure des susceptibilités magnétiques en haute fréquence. La plupart des appareils décrits permettent de mesurer la susceptibilité de substances paramagnétiques, cent fois plus grande environ que celle des substances diamagnétiques.

I. — Appareils de mesure des susceptibilités paramagnétiques.

En 1920, Falckenberg (9) utilise un pont de Wheatstone dans lequel une des bobines contient le corps dont on cherche la susceptibilité. La fréquence utilisée est de 10 kilocycles.

En 1922, Belz (3) construit un appareil utilisant la méthode des battements entre deux oscillateurs pour mesurer la variation de fréquence consécutive à la variation du coefficient de self-induction due à l'introduction de la substance. Les deux oscillateurs sont identiques (300 à 500 kilohertz) et, à l'aide d'un écouteur, le battement est comparé à une basse fréquence de référence. Pour éliminer les variations de la capacité propre de la bobine, la substance est séparée de l'enroulement par un écran de verre recouvert d'une faible couche de platine. Les quantités de substance utilisées sont de l'ordre du gramme et la précision sur des mesures absolues est de 3 p. 100.

De 1930 à 1938, Gorter et ses collaborateurs (10) utilisent également

la méthode des battements entre deux oscillateurs identiques (fréquence 1,5 à 2 MHz) à lampe triode ; ils détectent et amplifient la basse fréquence et la comparent à une basse fréquence de référence (base de temps Philips) à l'aide d'un oscillographe cathodique. Pour éliminer l'effet diélectrique, ils emploient un écran constitué par des feuilles d'étain ou évaluent cet effet à l'aide d'une substance « non magnétique » ayant même constante diélectrique que le corps à étudier. Ils utilisent surtout leur appareil pour étudier la dispersion et l'absorption des substances paramagnétiques à basse température. La précision de leurs mesures est de 2 p. 100.

En 1943, Lancia (26) compare la fréquence des battements entre deux oscillateurs Colpitts stabilisés (750 kilocycles par seconde) à celle d'un fréquence-mètre de Hartmann-Kempf. Il compense la variation de fréquence due à la modification du coefficient de self-induction en manœuvrant un condensateur étalonné. L'effet diélectrique est supprimé par un écran d'aluminium fendu suivant une génératrice. La substance occupe un volume de 20 cm^3, l'appareil ayant été conçu pour mesurer la susceptibilité des roches et des minéraux. La précision des mesures absolues est de 2,5 p. 100.

II. — Appareils de mesure des susceptibilités diamagnétiques.

Ce problème est plus délicat car il faut obtenir une stabilité des oscillateurs et une sensibilité beaucoup plus grandes puisqu'on veut mesurer avec la même précision relative un effet cent fois plus petit que celui obtenu avec les corps paramagnétiques.

Notons qu'il existe des appareils fondés sur la variation d'induction consécutive à l'introduction d'une substance dans une bobine soumise à un champ magnétique alternatif de basse fréquence : deux bobines identiques, soumises au même champ magnétique, sont montées en série de sorte qu'aux extrémités du circuit la force électromotrice induite soit nulle. Lorsqu'on introduit la substance à étudier dans l'une des bobines, la variation d'induction se traduit par une force électromotrice (proportionnelle à la susceptibilité) mesurée, après amplification, à l'aide d'un galvanomètre (Hector et Eckstein (17), Hector et Peck (18), Broesma (4)).

Sur les conseils de M. le Professeur Pacault, nous avons entrepris, au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, la construction d'un appareil pouvant mesurer la susceptibilité diamagnétique en haute fréquence de quelques centimètres cubes de substance avec une précision de 1 p. 100. Cet appareil a été présenté à la Société de Chimie Physique de Paris le 26 mai 1954.

En 1955, Effemey, Parsons et Bockris (7) ont décrit un appareil très voisin du nôtre. Ils utilisent deux oscillateurs, l'un variable, à self-capacité, l'autre fixe, piloté par un quartz, réglés au voisinage de 2,5 MHz. La fréquence des battements est obtenue après multiplication de la fréquence des deux oscillateurs par un facteur voisin de 50, et les variations de la basse fréquence sont mesurées grâce à un fréquencemètre électronique. Cet appareil avait été conçu pour détecter la présence de quantités extrêmement faibles de radicaux libres instables en solution. En fait, les fluctuations de température de l'oscillateur variable limitant sévèrement la sensibilité de cette méthode, ces auteurs se sont contentés de mesurer la susceptibilité diamagnétique de quelques corps. On notera cependant qu'ils n'ont pas cru devoir attacher à l'écran électrique l'importance qu'il possède.

Le but du présent mémoire est de décrire l'appareil de mesure des susceptibilités diamagnétiques en haute fréquence que nous avons construit. Cette étude comprend trois parties :

I. — *Description d'un appareil de mesure des susceptibilités magnétiques en haute fréquence.*

— Le principe de la méthode que nous avons utilisée est présenté.

— La réalisation mécanique et électrique de l'appareil est décrite en détail.

II. — *Étude théorique et pratique du fonctionnement de l'appareil de mesure des susceptibilités magnétiques en haute fréquence.*

— La mesure de la susceptibilité en haute fréquence étant étroitement liée à la stabilité des oscillateurs self-capacité, les causes d'instabilité sont étudiées de manière à mettre en évidence celles qui doivent nécessairement être éliminées.

— Le fonctionnement de l'appareil est décrit.

— Le champ électrique à l'intérieur d'une bobine et les perturbations qu'il apporte aux mesures de susceptibilités magnétiques sont étudiés théoriquement et expérimentalement.

III. — *Résultats et applications des mesures de susceptibilités magnétiques en haute fréquence.*

Le mode opératoire de l'appareil est indiqué.

— Les résultats des mesures de susceptibilités magnétiques en haute fréquence sont donnés et comparés avec ceux obtenus par les méthodes classiques.

— Quelques applications de l'appareil sont indiquées.

PREMIÈRE PARTIE

DESCRIPTION D'UN APPAREIL DE MESURES DES SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES EN HAUTE FRÉQUENCE

CHAPITRE PREMIER

Principe de la méthode.

I. — Variation du coefficient de self-induction d'une bobine dans laquelle est introduite une substance.

Lorsqu'on introduit une substance de susceptibilité $\varkappa$ dans une bobine parcourue par un courant électrique, le champ magnétique H, dans l'espace occupé par la substance, est modifié. Il en résulte une variation du coefficient de self-induction égale en première approximation à :

$$\frac{\Delta L}{L} = 4\pi\varkappa \qquad \text{d'où :} \qquad L = L_0(1 + 4\pi\varkappa).$$

Cette expression représente la variation maximum théorique du coefficient de self-induction dans le cas pratiquement irréalisable où la substance occupe tout le volume V soumis au champ magnétique de la bobine. En fait, le volume de substance utilisé est toujours petit par rapport à V. La variation relative de self-induction doit donc s'écrire :

$$\frac{\Delta L}{L} = 4\pi\eta\varkappa \qquad 0 < \eta < 1 \qquad (1)$$

relation dans laquelle η est un facteur sans dimension, souvent appelé coefficient de remplissage, qui peut être assimilé à un coefficient de couplage entre la substance et la bobine (28). Il peut être confondu avec le rapport du volume de substance au volume de la bobine, lorsqu'il s'agit d'une petite quantité de substance placée au centre d'une bobine longue. Sa valeur est généralement voisine de 0,2.

Nous n'avons pas tenu compte des effets dus au champ magnétique de l'échantillon. Ces effets sont le plus souvent faibles ; Lancia (26)

a montré théoriquement qu'ils étaient négligeables si l'échantillon est introduit au centre d'une bobine longue.

Au cours de cette étude, nous nous sommes limités aux mesures relatives de susceptibilités magnétiques. Dans ces conditions nous pouvons toujours négliger les effets du champ magnétique de l'échantillon.

II. — Mesure de la variation de self-induction d'une bobine.

Une méthode particulièrement sensible pour mesurer les faibles variations de self-induction d'une bobine est fondée sur la détermination de la variation de fréquence d'un circuit oscillant self-capacité. La variation de self-induction consécutive à l'introduction de la substance entraîne une variation de fréquence égale à :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta L}{L} = -2\pi\chi\eta.$$

Cette variation de fréquence n'est exclusivement proportionnelle à la susceptibilité magnétique que si certaines précautions sont prises pour rendre négligeable l'effet du champ électrique à l'intérieur de la bobine. Nous verrons par la suite, au cours de l'étude théorique du fonctionnement de cet appareil, l'importance de ce phénomène. Signalons simplement qu'un moyen efficace d'éliminer en grande partie ce champ électrique, consiste à placer dans la bobine un écran électrique soigneusement mis à la masse.

La variation de fréquence relative, proportionnelle à la susceptibilité d'une substance diamagnétique, est très faible : elle est de l'ordre de $0{,}6 . 10^{-6}$. La précision sur la valeur de la susceptibilité sera de 1 p. 100, précision couramment obtenue avec des appareils classiques à champ statique, si l'instabilité relative de fréquence est inférieure à $\frac{\Delta\nu}{\nu} = 6 . 10^{-9}$ pendant le temps évidemment très court d'une mesure. Des conditions aussi strictes sont délicates à réaliser.

III. — Application de la méthode des doubles battements à la mesure de la susceptibilité magnétique.

La mesure de la susceptibilité d'un échantillon diamagnétique en haute fréquence se ramène à la détermination d'une variation de quelques hertz à une fréquence élevée. La méthode de choix pour effectuer cette mesure avec précision est fondée sur le phénomène des battements. En choisissant deux oscillations hautes fréquences très rapprochées, la mesure d'une variation de quelques périodes par seconde relative à l'une des fréquences par rapport à l'autre supposée fixe, se ramène à la mesure d'une basse fréquence.

La détermination de la fréquence des battements se fait généralement

en la comparant à une fréquence de référence ; c'est la méthode des doubles battements. Appliquée à la mesure des susceptibilités magnétiques en haute fréquence, cette méthode permet de réaliser un appareil schématisé par la figure 1.

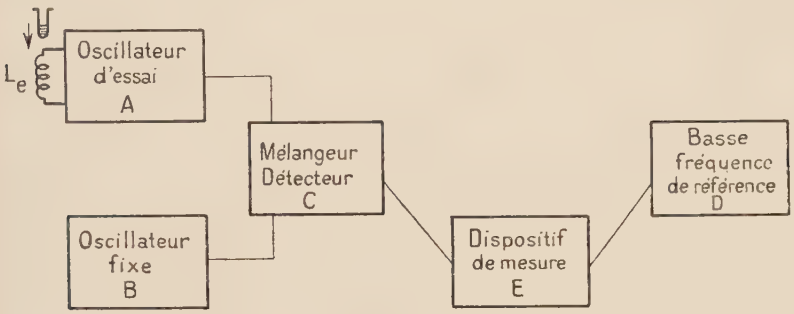

Fig. 1.

L'appareil est constitué essentiellement par :

— Un oscillateur d'essai A, à self-capacité, réglé à une fréquence ν_1, comprenant la bobine L_e à l'intérieur de laquelle est introduit l'échantillon dont on veut connaître la susceptibilité.

— Un oscillateur à fréquence fixe B, réglé à une fréquence ν_2, voisine de ν_1, obtenue soit par un circuit oscillant self-capacité, soit par un cristal de quartz.

— Un mélangeur détecteur C constitué par un tube électronique à deux grilles de commande, auxquelles sont appliquées les tensions d'oscillations provenant de A et B ; la tension des battements est recueillie après filtrage.

— Une source de basse fréquence D parfaitement stable et connue avec précision, en l'occurrence la fréquence du secteur.

— Un dispositif de comparaison E entre la fréquence des battements et la fréquence de référence, dont l'organe essentiel est constitué par un tube cathodique.

CHAPITRE II

Description de l'appareil.

I. — L'oscillateur d'essai.

L'oscillateur d'essai est la pièce maîtresse de l'appareil et un soin particulier a été apporté à sa réalisation.

A. **Description du circuit électrique.** — Le circuit et les valeurs des éléments utilisés sont indiqués sur la figure 2.

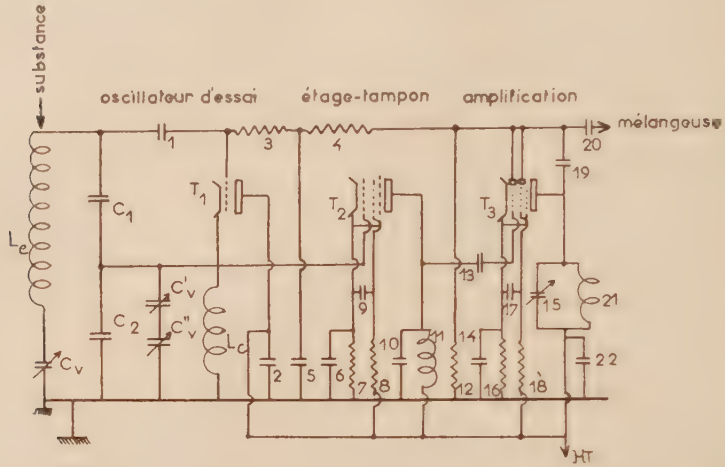

Fig. 2. — 1, 5, 10, 13, 20 : 100 μμF ; 2, 6, 9, 14, 17, 22 : 10.000 μμF ; 15 : 75 μμF ; 3 : 47 kΩ ; 4 : 10 kΩ ; 7,16 : 300 Ω ; 8,18 : 100 kΩ ; 12 : 500 kΩ ; 11 : self de choc ; 21 ; 12 μH.

Le résonateur comprend :

— La bobine L_e munie d'un écran électrique à l'intérieur duquel est introduite la substance.

— Le condensateur C_v variable à air permettant de régler grossièrement la fréquence des oscillations.

— Les condensateurs C_1 et C_2 en mica argenté.

— Le condensateur variable C'_v destiné à un réglage fin de la fréquence.

Le circuit oscillant est réglé à une fréquence voisine de 5 MHz ou à l'une de ses sous multiples. Le circuit accordé sur la plaque de la penthode n'amplifie que la tension des oscillations à 5 MHz.

B. **Description du montage mécanique de l'oscillateur d'essai.** — Nous considérerons successivement la bobine, l'écran et le montage de l'ensemble de l'oscillateur.

1. **La bobine.** — La bobine idéale est constituée par un dépôt métallique en hélice sur un mandrin possédant des propriétés mécaniques et thermiques excellentes. Ce type de bobines existe actuellement dans le commerce, mais sa fabrication étant très récente, nous n'en avions pas

à notre disposition au début de notre étude. Par ailleurs, les caractéristiques des selfs proposées par les constructeurs ne correspondent pas toujours à ce que nous exigeons. Nous avons donc été amenés à construire un grand nombre de bobines. Les caractéristiques de certaines d'entre elles sont portées dans le tableau I.

Les bobines en métal déposé sont constituées par un dépôt d'argent sur les arêtes d'un mandrin crénelé en fréquentite. Les caractéristiques des deux bobines que nous avons utilisées sont données dans le tableau II. Généralement, la stabilité mécanique des bobines en métal déposé est supérieure à celle des bobines que nous avons construites. Cette différence de qualité, peu importante lorsque les bobines sont neuves, s'accentue avec le temps. Nous attribuons ce phénomène en grande partie au fluage du fil de cuivre bobiné sous tension.

2) **L'écran.** — Nous avons déjà mentionné brièvement la nécessité d'introduire dans la bobine un écran électrique. Cet écran est constitué soit par un cylindre métallique interrompu suivant au moins une génératrice et soigneusement mis à la masse, soit par un liquide conducteur également relié à la masse.

Fabrication des écrans métalliques. — La rigidité mécanique de l'ensemble bobine-écran doit être au moins égale à celle du reste du circuit oscillant. L'épaisseur du métal étant très faible, quelques centièmes de millimètre, la rigidité désirée a été obtenue soit en déposant le métal à l'intérieur du mandrin de la bobine, soit en collant une feuille de métal sur un mandrin séparé.

a) *Écran en argent déposé.* — A première vue, l'écran constitué par un dépôt métallique à l'intérieur du mandrin servant de support à l'enroulement semble être le meilleur procédé que l'on puisse réaliser.

Tableau I

Bobine	Longueur (en mm)	Diamètre (en mm)		Pas de l'enroulement (en mm)	Coefficient de self-induction en μH
		extérieur	intérieur		
I	80	34	30	1,8	24
II	80	23	19,5	2,0	9,2
III	47	23	19,5	1,8	6,2
IV	20	23	19,5	1,6	2,7
V	30	17	15	1,6	2,8

L'écran étant solidaire de la bobine, la rigidité mécanique de l'ensemble dépend uniquement de la qualité du mandrin. Par ailleurs, le volume intérieur de la bobine est entièrement utilisable. A l'intérieur du mandrin de la bobine, nous avons tout d'abord déposé chimiquement une mince couche d'argent. Ensuite, par dépôt électrolytique, la couche métallique est amenée à l'épaisseur voulue. Le métal à l'intérieur du mandrin forme un cylindre continu qu'il faut interrompre suivant au moins une génératrice. Cette opération est très délicate, notamment dans le cas de mandrins de faibles diamètres.

Tableau II

Bobine	Longueur (en mm)	Diamètre (en mm)		Pas de l'enroulement (en mm)	Coefficient de self-induction (en μH)
		extérieur	intérieur		
VI	32	25,4	20	1,7	5,5
VII	26	19	14	2,5	1,2

Les écrans réalisés suivant ce procédé présentent deux inconvénients graves qui nous ont incités à ne pas poursuivre leur fabrication. Tout d'abord les fentes sont presque toujours larges, ce qui entraîne des erreurs sur la mesure des susceptibilités magnétiques. Enfin, au cours de la mise au point de cet appareil, nous avons dû modifier à maintes reprises les caractéristiques électriques et géométriques de l'écran tout en conservant la même bobine. Ces études sont considérablement simplifiées en utilisant un écran solidaire d'un mandrin autre que celui de l'enroulement.

b) *Feuilles métalliques collées sur un mandrin séparé.* — La plupart des écrans utilisés au cours de cette étude ont été fabriqués en collant une feuille d'argent ou d'aluminium sur un mandrin en verre dont le diamètre extérieur est légèrement plus petit que le diamètre intérieur du mandrin support de l'enroulement. Les rainures interrompant le métal suivant les génératrices du cylindre sont faites avec une lame très fine, sans retirer de métal. On peut ainsi tracer un grand nombre de fentes très fines (une tous les 2 mm).

Enfin, dans un appareil définitif, nous avons collé l'écran solidaire de son support à l'intérieur du mandrin de la bobine. La rigidité mécanique de cet ensemble bobine écran est tout à fait comparable à celle obtenue en déposant une couche d'argent à l'intérieur du mandrin support de l'enroulement.

Fabrication des écrans électrolytiques. — L'écran électrolytique est constitué par un liquide conducteur placé entre deux tubes coaxiaux. Il est d'une réalisation beaucoup plus aisée que l'écran métallique.

Le liquide conducteur est une solution aqueuse, soit de chlorure d'ammonium, soit de chlorure de sodium. La mise à la masse de cet écran est assurée par un fil de cuivre plongeant complètement dans le liquide.

L'écran électrolytique présente l'inconvénient d'occuper un volume important dans la bobine. Ce volume peut être réduit en utilisant le mandrin support de l'enroulement comme tube extérieur de l'écran.

3) **Montage mécanique de l'oscillateur.** — Au cours du montage mécanique de l'oscillateur, trois précautions importantes sont prises :

— Le résonateur est éloigné du reste du circuit afin de le soustraire au rayonnement thermique des tubes électroniques.

— Le montage de l'oscillateur, en particulier du résonateur est très rigide pour éviter que les vibrations n'entraînent des variations de fréquence.

— Le rayonnement électromagnétique de l'oscillateur est réduit au minimum, de manière à limiter le couplage avec l'oscillateur fixe.

La partie mécanique de l'oscillateur comprend une enceinte calorifugée ou thermostatée dans laquelle est placé le résonateur, un socle rigidement fixé à l'extérieur de l'enceinte supportant les tubes T_1 et T_2 et un châssis sur lequel est câblé le reste du circuit.

II. — L'oscillateur fixe.

Le circuit électronique de l'oscillateur fixe est analogue à celui de l'oscillateur variable, la bobine étant remplacée par un cristal de quartz. Le cristal se trouve dans une enceinte thermostatée prévue par le constructeur. La compensation de la variation de fréquence de l'oscillateur d'essai, consécutive à l'introduction de l'échantillon dans la bobine, est assurée par un condensateur variable à air en parallèle sur le cristal du quartz. Ce condensateur est placé sur le socle principal dans un blindage en aluminium. Son axe est relié à un démultiplicateur Wireless-Thomas, rigidement fixé sur le socle.

III. — L'ensemble de l'appareil.

L'ensemble de l'appareil est représenté sur la figure (3 *a*). Le châssis est constitué par un cadre en profilé sur lequel sont fixés les différents éléments. Le résonateur est à l'intérieur de la boîte en aluminium à double paroi A. Cette boîte remplie d'eau isole le résonateur des varia-

tions brusques de la température ambiante. A l'extérieur de la boîte en aluminium est fixé un socle sur lequel sont placés les tubes T_1 et T_2. Au même niveau que ce socle, sur une plaque en duralumin amovible se trouve le reste du circuit électronique de l'appareil. Au-dessus du socle on aperçoit le culot du tube cathodique ainsi que la plaquette sur laquelle est câblée le circuit du tube. Enfin, on remarque divers transformateurs destinés à l'alimentation de l'appareil.

Sur le panneau avant de l'appareil (fig. 3 *b*) apparaissent : les boutons de réglage du tube cathodique, l'écran du tube cathodique *a*, le cadran de lecture *b* du démultiplicateur, le bouton de mesure *c* fixé sur l'axe du démultiplicateur, le bouton de réglage *d* de la fréquence de battements (sortie d'axe du condensateur C_2), un bouton *e* permettant de régler l'intensité de la basse fréquence appliquée au tube cathodique, la tirette du bowden *f*, qui commande l'introduction de la substance dans la bobine.

Signalons enfin une dernière réalisation de cet appareil représentée sur la figure 4. Sur un socle A, en cornière très rigide, sont fixés d'une part, le résonateur B placé dans une boîte calorifugée et le système de levage de l'échantillon C, et d'autre part, à gauche, le châssis général de l'appareil relié au résonateur par le câble coaxial F. On aperçoit en E le culot du tube cathodique et en D la boîte renfermant le quartz. Les tensions alimentant les tubes électroniques sont fournies par une boîte d'alimentation spécialement conçue pour cet appareil.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE ET PRATIQUE DU FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL DE MESURE DES SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES EN HAUTE FRÉQUENCE

CHAPITRE PREMIER

Stabilité de l'oscillateur d'essai.

Nous exigeons de l'oscillateur d'essai à cristal une stabilité relative, définie par $\frac{\Delta\nu}{\nu}$, inférieure à 10^{-6} pendant le temps d'une mesure. En réalité, il est extrêmement souhaitable que cette stabilité soit maintenue bien au-delà du temps minimum nécessaire pour déter-

miner les variations de fréquences. Une telle stabilité est généralement réservée aux oscillateurs piézo-électriques à fréquence fixe. Les performances bien connues de ce type d'oscillateur ont longtemps porté préjudice à la mise en valeur des oscillateurs à fréquence variable. Cependant, depuis quelques années, l'oscillateur à self-capacité bénéficie d'un regain de faveur. Grâce à des études approfondies des causes d'instabilité, à la fois mécaniques et électriques, la réalisation d'un montage jouissant d'une stabilité correspondant sensiblement à celle d'un mauvais oscillateur piézo-électrique est actuellement possible.

La stabilité en fréquence des oscillateurs à fréquence variable dépend principalement du soin apporté à la réalisation de la bobine et des condensateurs qui constituent le résonateur. Elle dépend aussi du choix du circuit oscillant, des qualités du tube électronique et de la stabilité des tensions alimentant ce tube.

I. — Le résonateur.

La fréquence des oscillations dépend non seulement des valeurs du coefficient de self-induction de la bobine et des capacités des différents condensateurs du résonateur, mais aussi de la self-induction et de la capacité répartie du circuit. La stabilité en fréquence incorporée requiert donc que les modifications accidentelles de self-induction totale et de capacité totale du résonateur vérifient toujours la relation :

$$\frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta L}{L} \leqslant 2{,}6 \cdot 10^{-9}.$$

Deux types d'instabilité se présentent. L'une, d'origine thermique, se manifeste par une variation lente de la fréquence en fonction de la température ; l'autre, d'origine mécanique, est mise en évidence par des variations brusques et imprévisibles de la fréquence.

Dans le premier cas, on dit que l'oscillateur dérive. Pour un résonateur dont le coefficient de température est voisin de $35 \cdot 10^{-6}$, cas le plus favorable que nous ayons construit, cette variation lente de la fréquence n'est inférieure à la valeur que nous nous sommes fixée que si la température ne varie pas plus de $4 \cdot 10^{-4}$ °C. Une telle stabilité de température pendant une longue période n'est pratiquement pas réalisable avec les moyens dont on dispose habituellement. Il est donc exclu de pouvoir mesurer une faible variation de susceptibilité magnétique d'un échantillon maintenu dans la bobine. Mais si la dérive est très lente et en effectuant les mesures de variation de fréquence rapidement l'expérience montre que l'on obtient des résultats reproductibles. Il suffit alors de calorifuger soigneusement le résonateur de façon à empêcher les variations brusques de la température.

Le deuxième type d'instabilité provient de vibrations mécaniques

et des variations non cycliques des dimensions du résonateur avec la température. Elle est considérablement réduite en apportant le plus grand soin à la construction du résonateur et en utilisant des bobines en métal déposé.

II. — Le circuit de l'oscillateur d'essai.

Nous avons fait une étude bibliographique aussi complète que possible sur la stabilité des différents oscillateurs à self-capacité proposés dans la littérature, en portant notre attention sur les avantages et les inconvénients que présentent ces circuits comme oscillateur d'essai. Les conclusions auxquelles nous sommes arrivés sont les suivantes :

— L'instabilité en fréquence des oscillateurs provient en grande partie du résonateur.

Étant donné des résonateurs de qualité équivalente et un même tube électronique, les différents circuits conventionnels donnent, quant à la stabilité maxima que l'on peut obtenir, des résultats sensiblement égaux.

— Les conditions assurant le meilleur fonctionnement dans le domaine de fréquences qui nous intéresse peuvent être réalisées facilement dans le cas de certains oscillateurs du type Clapp-Gouriet [5] [11] [55].

— La stabilité de la fréquence des oscillations peut être sensiblement améliorée en transformant le circuit en oscillateur linéaire.

A **L'oscillateur Clapp-Gouriet.** — L'oscillateur Clapp-Gouriet est un circuit Colpitts modifié. Son fonctionnement en haute fréquence peut être schématisé par la figure 5. Gouriet a montré que la condition d'oscillation est donnée par la relation :

$$R = \frac{S}{\omega^2 C_1 C_2}$$

dans laquelle R est la résistance ohmique du circuit oscillant à la résonance, et S la pente de la caractéristique courant plaque-tension grille du tube. En posant $C_1 = C_2 = C_0$, ce qui correspond en première approximation aux meilleures conditions de stabilité, la condition d'oscillation devient :

$$R = \frac{S}{\left(\frac{2}{3}\omega\right)^2}. \qquad (2)$$

La fréquence des oscillations est d'autant plus proche de la valeur déterminée par L_c et C_c que C_2 et C_1 sont grands. Toutefois, la condition d'oscillation impose à C_1 et C_2 une limite supérieure dépendant de la pente du tube et des pertes du résonateur.

Considérons un exemple effectivement réalisé. L'oscillateur comprend d'une part un tube ayant une pente moyenne égale à 5 mA/V, et d'autre part, une bobine ayant un coefficient de surtension égal à 200 et un coefficient de self-induction égal à 10 μH. Les pertes étant attribuées exclusivement à la bobine, on obtient à la fréquence de 5 MHz, une valeur de C_1 égale à 1 700 pF et de C_v égale à 25 pF, valeurs faciles à obtenir.

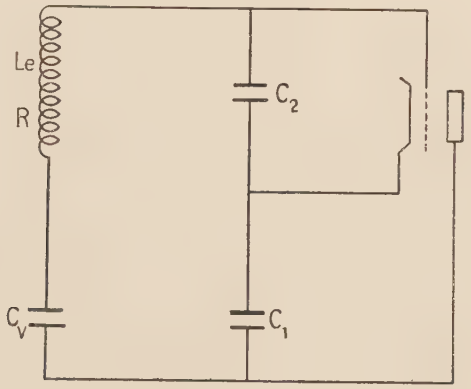

Fig. 5.

Par ailleurs, C_1 et C_2 doivent avoir la plus grande valeur possible, compatible avec la condition d'oscillation, afin de rendre négligeable l'effet des variations de capacités parasites dues au tube et aux connections résonateur-tube.

Si l'on assimile les capacités réparties des connections et les capacités interélectrodes du tube à deux capacités γ_1 et γ_2 en parallèle sur C_1 et C_2, on peut montrer que l'instabilité due aux variations parasites de capacité s'écrit :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} \geqslant \frac{2\pi\Delta(\gamma_1 + \gamma_2)}{SQ}.$$

Elle est inversement proportionnelle au facteur de qualité du circuit et à la pente du tube [1] ; par ailleurs, elle dépend directement de la fréquence.

[1] En réalité, l'utilisation d'un tube électronique à très grande pente n'a qu'un avantage apparent car les capacités interélectrodes de ces tubes sont importantes. C'est pourquoi il est préférable de choisir un tube à pente moyenne.

B. **Stabilité de l'oscillateur en fonction des dimensions de la bobine.** — La stabilité d'un oscillateur linéaire est indépendante du rapport L/C, dans lequel L est le coefficient de self-induction de la bobine et C la capacité totale du circuit. Si l'oscillateur n'est pas parfaitement linéaire, Gouriet a montré théoriquement que les variations du taux d'harmoniques affecteront d'autant moins la stabilité de la fréquence des oscillations que le rapport L/C est grand.

Le premier résonateur que nous avons construit était équipé avec la bobine I ; la quantité de substance minimum nécessaire pour effectuer une mesure était alors de 11 cm^3. Afin de diminuer cette quantité, nous avons construit les bobines indiquées dans le tableau I et nous avons étudié expérimentalement l'influence du coefficient de self-induction sur la stabilité de l'oscillateur d'essai. Les résultats de cette étude ont montré que la stabilité relative est sensiblement la même lorsque le résonateur est équipé successivement avec les bobines II, III, IV et V. La valeur du rapport L/C affectant peu la stabilité des oscillations du circuit, nous avons pu réduire à 1 cm^3 la quantité de substance nécessaire pour effectuer une mesure.

En conclusion, lorsque toutes les précautions indiquées dans ce chapitre sont scrupuleusement prises, l'instabilité relative de l'oscillateur d'essai est en moyenne inférieure à 6.10^{-9} pendant 10 à 20 secondes. Ce temps est bien supérieur aux quelques secondes nécessaires pour effectuer une mesure de variation de fréquence.

CHAPITRE II

L'oscillateur fixe et le dispositif de mesure.

I. — L'oscillateur fixe.

Nous avons choisi comme oscillateur fixe un oscillateur à quartz plutôt qu'un oscillateur identique à l'oscillateur d'essai. En effet, l'expérience nous a montré que, mis à part l'instabilité de fréquence due à la dérive thermique, d'ailleurs peu gênante, toutes les autres causes d'instabilités instantanées ne sont pas compensées en utilisant deux oscillateurs identiques. En outre, l'emploi d'un quartz permet d'obtenir facilement une bonne stabilité instantanée supérieure à celle de l'oscillateur d'essai.

Le circuit de l'oscillateur à quartz est semblable au circuit de l'oscillateur d'essai dans lequel la bobine L_x et le condensateur C_x sont remplacés par le cristal.

II. — Compensation de la variation de fréquence consécutive à l'introduction d'un échantillon dans la bobine de l'oscillateur d'essai.

Les mesures de susceptibilités magnétiques sont effectuées à basse fréquence constante. La compensation de la variation de fréquence due à l'introduction d'une substance dans la bobine est effectuée en modifiant la capacité de l'oscillateur fixe.

Stanesby et Fryer (46) ont montré que la variation maximum de fréquence que l'on peut théoriquement obtenir est donnée par la relation :

$$\Delta\nu = \nu_0\left(\frac{1}{2q} - \frac{2}{Q}\right)$$

dans laquelle Q est le coefficient de surtension du quartz et q le rapport C_0/C_1 du circuit équivalent du quartz (fig. 6). Pour un cristal dont la fréquence de résonance est égale à 5 MHz cette variation est de

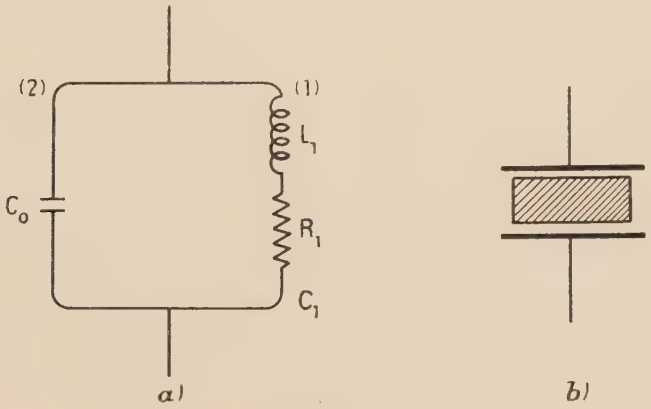

Fig. 6.

l'ordre de 2 000 périodes/seconde, variation bien supérieure à celle nécessaire pour compenser la modification de fréquence de l'oscillateur d'essai due à l'introduction d'un échantillon dans la bobine d'essai.

Les avantages que présente la variation de la fréquence de l'oscillateur à quartz sont nombreux, en particulier :

a) L'étalonnage de l'appareil reste valable, à une fréquence donnée, quelles que soient les modifications apportées au circuit de l'oscillateur d'essai.

b) L'étalonnage peut être conservé, même si la fréquence de l'oscillateur d'essai est modifiée ; il suffit de choisir pour nouvelle fréquence

un sous-multiple de la fréquence de l'oscillateur fixe et de comparer l'harmonique correspondante.

c) Les résultats obtenus à ces différentes fréquences sont immédiatement comparables.

d) L'oscillateur à quartz étant fixé sur un socle différent de celui de l'oscillateur d'essai, les perturbations apportées au circuit d'essai par la manipulation d'un condensateur de mesure C_{qz} en parallèle sur le quartz sont peu importantes.

III. — Le dispositif de mesure.

A) **Étage mélangeur et détecteur.** Les deux forces électromotrices provenant de l'oscillateur d'essai et de l'oscillateur fixe sont superposées dans un tube à deux grilles de commande. Ainsi, le couplage entre les deux oscillateurs est considérablement réduit. Dans le cas de l'heptode 6L7 que nous avons utilisée, la faible tension provenant de l'oscillateur à quartz est appliquée à la première grille et la tension de l'oscillateur d'essai à la sortie de l'amplificateur accordé est appliquée à la troisième grille.

B) **La fréquence de référence.** La fréquence des battements est comparée à la fréquence du secteur.

Le Service Technique de l'Électricité de France a bien voulu mettre à notre disposition les courbes de fréquence du secteur en fonction du temps, enregistrées pendant une période de plusieurs mois. A partir de ces courbes, nous avons déterminé la stabilité moyenne de la fréquence de référence. La fréquence du réseau varie peu autour de 49,5 hz. Nous avons mesuré la surface entre la droite $\nu = 49{,}5$ hz et la courbe inscrite par l'enregistreur pendant une période d'un mois. Nous avons pu obtenir ainsi la stabilité moyenne de la fréquence du secteur pendant 1 heure ; elle est égale à :

$$49{,}5 \pm 0{,}02.$$

Cette stabilité est suffisante pour que la précision des mesures de susceptibilité soit de l'ordre de 1 p. 100.

C) **Dispositif de comparaison entre la fréquence des battements et la fréquence de référence.** La fixité de la basse fréquence des battements est contrôlée à l'aide d'un tube cathodique. On forme sur l'écran du tube un cercle de déphasage, en portant sur les plaques horizontales et verticales une fraction de la tension du secteur déphasée de $\pi/2$. Sur le Wehnelt du tube est appliquée la tension d'oscillation des battements. Lorsque la fréquence des battements est un multiple entier de la fréquence du secteur, on observe sur l'écran un nombre

d'arcs de cercle égal à ce multiple et ces arcs de cercle sont immobiles. Une variation de la fréquence des battements entraîne une rotation des arcs de cercle.

Le calcul montre (23) qu'il est souhaitable de choisir le nombre d'arcs de cercle petit, c'est-à-dire de régler la fréquence des battements à sa valeur minimum (50 hz). Cependant les spots gagnent en netteté, d'où une meilleure précision du pointé, lorsqu'ils sont nombreux. En pratique on utilise un nombre d'arcs de cercle compris entre 6 et 10, ce qui correspond à une fréquence comprise entre 300 et 500 hz.

La durée de l'immobilité des spots sur l'écran du tube cathodique renseigne immédiatement sur la stabilité des oscillateurs. En outre, l'appréciation de l'immobilité se fait en moins d'une seconde.

CHAPITRE III

Étude théorique de l'influence du champ électrique sur les mesures de susceptibilités magnétiques.

Lorsqu'on introduit un échantillon non conducteur dans une bobine faisant partie d'un circuit oscillant haute fréquence, la variation de fréquence observée est proportionnelle à la susceptibilité magnétique et à la constante diélectrique de l'échantillon. Or, pour mesurer la susceptibilité magnétique, l'influence de la constante diélectrique doit être éliminée. Pour résoudre ce problème, il est commode de considérer séparément le champ électrique associé à la capacité propre de l'enroulement et le champ électrique associé au champ magnétique variable.

I. — Le champ électrique associé à la capacité propre de la bobine.

Il est bien connu qu'un solénoïde constitue non seulement une inductance et une résistance mais aussi une capacitance non négligeable, généralement appelée capacité propre ou répartie de la bobine.

Si la résistance en courant alternatif des spires et la conductance entre les spires sont très faibles, on se rend compte, d'après la répartition de la capacité propre, qu'à l'intérieur de la bobine, la direction moyenne du champ électrique lié à cette capacité est parallèle à l'axe de la bobine.

A) **Ordre de grandeur de la variation de fréquence proportionnelle à la constante diélectrique.** — Dans un cas simple il est possible de montrer par le calcul l'importance relative des variations de fré-

quence proportionnelles aux propriétés magnétiques et diélectriques de la matière.

Considérons une bobine à une seule couche de fil, sans mandrin, de coefficient de self-induction L_0 et de capacité propre C_0, déterminés dans le vide, et plongeons-la dans un milieu non conducteur de constante diélectrique ε et de susceptibilité magnétique χ. La bobine faisant partie d'un circuit oscillant à la fréquence ν dans le vide, la variation relative de fréquence s'écrit :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta L}{L} - \frac{1}{2}\frac{\Delta C}{C}$$

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -2\pi\chi - \frac{C_0(\varepsilon - 1)}{2C}$$

les dimensions de la bobine étant supposées petites par rapport au volume du milieu considéré. Par exemple, à 5 MHz, un circuit couramment utilisé dans notre appareil comprend une bobine dont la capacité propre C_0 est de l'ordre de 2 $\mu\mu$F [1] et une capacité totale $C_0 + C$ de 100 $\mu\mu$F. Si l'on plonge cette bobine dans du benzène de susceptibilité égale à $-0{,}6.10^{-6}$ et de constante diélectrique égale à 2,2, la variation de fréquence proportionnelle à la constante diélectrique est égale à :

$$\Delta\nu = -\left(5.10^6 . \frac{2(2{,}2-1)}{2\times 100}\right) = -60\,000 \text{ Hz}$$

tandis que la variation de fréquence proportionnelle à la susceptibilité magnétique est égale à :

$$\Delta\nu = -5.10^6\,(-0{,}6.10^{-6}).2.3{,}14 = +19 \text{ Hz } (^2).$$

Expérimentalement on observe que, même si le volume de substance est petit par rapport au volume de la bobine, la variation de la fréquence est encore plus sensible aux propriétés diélectriques de l'échantillon qu'à ses propriétés diamagnétiques.

B **Moyen permettant d'éliminer l'influence du champ électrique longitudinal.** Les propriétés électriques de la matière masquant complètement ses propriétés diamagnétiques, il n'est pas possible d'obtenir la valeur de la variation de fréquence due uniquement à l'augmentation du coefficient de self-induction à partir de la variation totale de la fréquence. En effet, même dans les conditions les plus favorables (les propriétés électriques de la substance et la capacité propre de la bobine étant connues), un calcul d'erreur simple montre que la

(1) D'après Medhurst (33), la capacité propre d'une bobine, en $\mu\mu$F, est sensiblement égale à son diamètre exprimé en centimètres.

(2) Le coefficient de remplissage est, dans ce cas, égal à 1.

stabilité de l'oscillateur doit être multipliée par 100 environ pour que la précision soit de 1 p. 100 sur les mesures magnétiques.

Pour éliminer le champ électrique longitudinal, on introduit dans la bobine un tube cylindrique conducteur suivant ses génératrices et soigneusement relié à la masse de l'appareil. Le cylindre, assimilable à un conducteur creux, est le siège de courants de conduction longitudinaux tendant à neutraliser la différence de potentiel entre chaque spire. Son potentiel moyen est d'autant plus voisin du potentiel de la masse que sa résistance longitudinale est faible à la fréquence considérée.

L'emploi d'un écran est le seul procédé qui permette de mesurer avec précision les susceptibilités diamagnétiques en haute fréquence. Toutefois, il n'est pas sans présenter quelques inconvénients. D'une part, l'écran amortit le circuit oscillant et d'autre part, même s'il modifie peu le champ magnétique — sa perméabilité étant voisine de 1 et sa conductibilité dans les directions autres que suivant ses génératrices étant faible — il modifie le couplage entre la substance et la bobine.

II. — Le champ électromagnétique à l'intérieur d'une bobine munie d'un écran.

L'étude du champ électromagnétique à l'intérieur de la bobine et de son influence sur les mesures de susceptibilités magnétiques se trouve considérablement simplifiée par la présence de l'écran. En effet, ce dernier éliminant complètement le champ électrique longitudinal, il ne subsiste dans l'espace où l'on introduit l'échantillon qu'un champ électromagnétique de forme analytique simple. Le problème à résoudre est le calcul des modifications apportées à ce champ par la présence de la substance et des répercussions sur le coefficient de self-induction de la bobine.

A) **Le champ électrique associé au champ magnétique variable.** — Le calcul n'est simple que si le rapport de la longueur de la bobine à son diamètre est grand. A cette condition, et pour des points proches du centre de l'enroulement, seule la composante du champ magnétique suivant l'axe de la bobine, H_z, est différente de zéro. Les équations de Maxwell-Faraday en coordonnées cylindriques se réduisent à :

$$\frac{\partial E_\varphi}{\partial r} + \frac{E_\varphi}{r} = -\frac{\mu}{c}\frac{\partial Hz}{\partial t}$$

le champ électrique E étant exprimé en U. E. S. et le champ magnétique H en U. E. M. ; μ est la perméabilité du milieu et c la vitesse de la lumière.

Cette équation admet comme solution :

$$E_\varphi = -\frac{r}{2c}\frac{\partial Hz}{\partial t} + \frac{K}{r}.$$

Étant donné que le champ est fini en tous points et en particulier au point $r = 0$, la constante K figurant dans l'équation doit être nulle.

Dans l'espace intérieur de l'écran et près du centre de la bobine, le champ magnétique H est uniforme : posons-le égal à $H_0 \sin \omega t$. L'expression du champ électrique devient :

$$E = -\mu \frac{H_0 r}{2c} \omega \cos \omega t. \qquad (3)$$

C'est le champ électrique circulaire associé au champ magnétique variable.

B) **Modifications apportées au champ électromagnétique par la présence d'un échantillon.** – Lorsqu'un échantillon non conducteur est placé dans un champ électromagnétique variable, il est le siège de courants diélectriques dont la densité moyenne est, à chaque instant :

$$i = \frac{dP}{dt}$$

P étant la polarisation du diélectrique à l'instant t. Ces courants sont dus, d'une part à l'orientation des dipôles moléculaires par le champ électromagnétique variable, et d'autre part à la variation de la distance séparant les charges qui constituent ces dipôles.

Grâce à l'écran les courants diélectriques ne modifient pas les courants de charges de la bobine, donc sa capacité propre. En revanche le coefficient de self-induction est modifié car il apparaît un champ magnétique interne égal à :

$$H'_{iz} = -\frac{(\varepsilon - 1)\mu r^2 \omega^2 H_0 \sin \omega t}{4c^2}$$

Ce champ est en phase avec le champ initial créé par la bobine, mais de sens opposé. Il est directement proportionnel à la constante diélectrique de l'échantillon, au carré de la fréquence utilisée et au carré du rayon du volume de substance considérée.

C) **Variations de fréquence proportionnelles à la constante diélectrique.** – L'augmentation du flux dans la bobine due à un élément de volume ΔV d'un diélectrique est égale à :

$$\Delta\Phi = -\frac{(\varepsilon - 1)\mu r^2 \omega^2 H_0 \sin \omega t n \Delta V}{8c^2}$$

n étant le nombre de spires de la bobine.

La variation relative de self-induction s'écrit alors en posant μ égal à 1 :

$$\frac{\Delta L}{L} = -\frac{(\varepsilon - 1) r^2 \omega^2 V}{8c^2 . V_0} \qquad (4)$$

V_0 étant le volume de la bobine, et celle de la fréquence devient :

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta L}{L} = \eta \frac{(\varepsilon - 1)\omega^2 r^2}{16 . c^2} \qquad (5)$$

en posant $\frac{V}{V_0} = \eta$ (η étant le coefficient de remplissage).

Ainsi, même en utilisant un écran supprimant le champ électrique longitudinal, il subsiste une variation de fréquence proportionnelle à la constante diélectrique, mais cette variation est de sens opposé à celui de la variation due aux modifications de capacité propre de la bobine.

Exemple :

$$\nu = 5 \text{ MHz} ; \qquad r = 1 \text{ cm} ; \qquad \eta = 0{,}2$$

— cas du benzène, dont la constante diélectrique est égale à 2,2 :

$$\Delta \nu = 0{,}1 \text{ Hz} ;$$

— cas de l'eau, dont la constante diélectrique est égale à 80 :

$$\Delta \nu = 8 \text{ Hz}.$$

On se rappelle que la variation de fréquence proportionnelle uniquement à la susceptibilité magnétique est de l'ordre de 3 Hz dans les deux cas.

D) **Moyens permettant de rendre négligeable l'influence du champ électrique circulaire.** — Le champ électrique associé au champ magnétique ne peut être éliminé sans, par la même occasion, éliminer le champ magnétique à l'intérieur de la bobine. Tout au plus, peut-on rendre les perturbations qu'il apporte aux mesures négligeables devant l'effet diamagnétique étudié.

Le phénomène parasite n'aura aucune influence sur les mesures magnétiques si la variation relative de fréquence proportionnelle à la constante diélectrique est inférieure à $6 . 10^{-9}$, soit :

$$(\varepsilon - 1)\omega^2 r^2 \leqslant \frac{6 . 10^{-9} 16 c^2}{\eta} .$$

Le problème qui se pose est de savoir à quelle fréquence régler l'oscillateur pour que cette relation soit vérifiée, lorsque l'on mesure la susceptibilité d'un corps possédant une constante diélectrique donnée, placé

dans un tube de mesure de rayon minimum imposé par la bobine. Considérons les cas du benzène et de l'eau et supposons que $r = 1$ cm :

— Pour le benzène :

$$\nu \leqslant 3{,}1 \cdot 10^6 \text{ Hz.}$$

— Pour l'eau :

$$\nu \leqslant 40\,000 \text{ Hz.}$$

Si le rayon est égal à 0,3 cm :

— Pour le benzène :

$$\nu \leqslant 11 \cdot 10^6 \text{ Hz.}$$

— Pour l'eau :

$$\nu \leqslant 1{,}25 \cdot 10^6 \text{ Hz.}$$

III. — Étude du couplage entre la bobine, l'écran et l'échantillon.

Nous avons supposé jusqu'à présent que le rôle de l'écran était uniquement d'éliminer le champ électrique longitudinal. Pour qu'il en soit ainsi, il faut que sa conductibilité soit grande suivant ses génératrices et nulle dans tout autre direction. Alors qu'il est facile de réaliser un écran remplissant la première condition, aucun ne satisfait complètement à la seconde. Nous allons examiner les modifications qu'il y a lieu de faire subir aux équations 4 et 5 obtenues précédemment, lorsque la conductibilité de l'écran dans les directions autres que celle de ses génératrices n'est pas nulle.

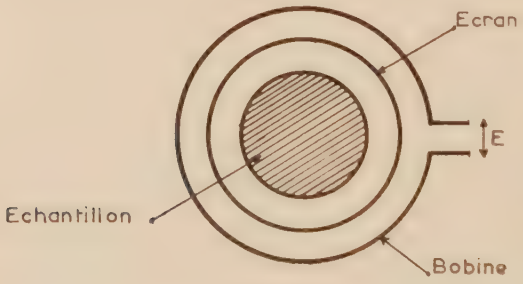

Fig. 7.

A) **L'échantillon ne modifie pas le couplage capacitif.** — Assimilons l'ensemble bobine-écran - substance (fig. 7) à un système couplé par induction mutuelle et négligeons, tout d'abord, le couplage capacitif. Posons :

L_1, coefficient de self-induction de la bobine,

L_2, L_3, coefficients de self-induction du circuit équivalent de l'écran et de la substance,

Z_2, impédance sur laquelle est fermé le circuit équivalent de l'écran,

$M_{1,2}$, $M_{2,3}$, $M_{3,1}$, coefficients d'induction mutuelle entre la bobine et l'écran, l'écran et la substance, la bobine et la substance.

L'impédance Z_3 sur laquelle est fermé le circuit équivalent de la substance est nulle car le temps de relaxation des dipôles moléculaires (voisin de 10^{-10}) est bien inférieur à la période des oscillations de l'oscillateur d'essai.

A partir de ces coefficients, sont définis les termes de couplages K_1, K_2 et K :

$$M_{1,2} = M_a = \sqrt{KL_1L_2}$$
$$M_{2,3} = M_b = \sqrt{K_2L_2L_3}$$
$$M_{3,1} = M_c = \sqrt{K_1L_3L_1}$$

et l'impédance équivalente, en notation imaginaire, de la bobine s'écrit :

$$\frac{E}{i_1} = jL_1\omega + \frac{M_c{}^2\omega^2}{jL_3\omega} - \left(jM_a\omega + \frac{M_bM_c\omega^2}{jL_3\omega}\right)\left[\frac{jM_a\omega + \dfrac{M_bM_c\omega^2}{jL_3}}{Z_2 + jL_2\omega + \dfrac{M_b{}^2\omega^2}{jL_3\omega}}\right].$$

Si, dans cette relation, nous posons Z_2 et L_2 égaux à zéro, ce qui revient à supposer que l'écran est parfait, il vient, en remplaçant M_a, M_b, M_c par leur valeur :

$$\Lambda = L_1(1 - K_1^2)$$

expression dans laquelle Λ représente la self-induction équivalente de l'enroulement. La variation relative de self-induction, lorsque l'on introduit un échantillon dans la bobine, s'écrit alors :

$$\frac{\Lambda - L_1}{L_1} = -K_1^2.$$

D'après ce qui a été dit plus haut, on voit que l'on peut identifier K_1^2 à l'expression

$$\eta\left[4\pi\varkappa - \frac{(\varepsilon - 1)\omega^2r^2}{8c^2}\right]. \qquad (6)$$

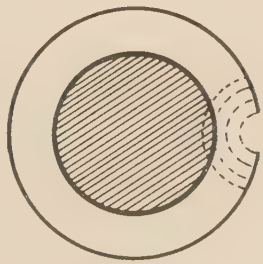

Fig. 8.

En réalité l'écran n'est pas parfait. Dans le cas d'un écran métallique l'impédance Z_2 est capacitive ; elle est égale à $\frac{1}{jC\omega}$, C étant la capacité répartie des fentes. Les lignes de forces du champ électrique entre les armatures du condensateur constitué par l'écran (fig. 8) pénètrent à l'intérieur de l'écran. Dans ces conditions, l'échantillon modifie la capacité entre les fentes de l'écran, ce qui entraîne une variation de la self équivalente

de la bobine. En effet, la self équivalente, sans substance dans l'écran, s'écrit maintenant :

$$\Lambda = L_1 - \frac{L_1 L_2 K^2 \omega}{L_2\omega - \frac{1}{C\omega}}$$

et la variation de la self-induction de la bobine lorsque la capacité C de l'écran varie de ΔC :

$$\Delta\Lambda = \frac{L_1 L_2 K^2 \Delta C}{\left(L_2\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2 C^2}$$

et par suite :

$$\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda} = \frac{L_2 K^2}{\left(L_2\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2} \cdot \frac{\Delta C}{C^2}$$

en négligeant $\frac{L_1 L_2 K^2}{\left(L_2\omega - \frac{1}{C\omega}\right)}$ devant L_1.

D'où :

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta\Lambda}{\Lambda} = L_2 K_2 C\omega^2 \cdot \frac{\Delta C}{C} \qquad (7)$$

car $L_2 C\omega^2$ est petit devant 1.

La variation du coefficient de self-induction est de sens opposé à celle calculée à partir de la relation (6), donc de même sens que celle entraînée par un écran n'éliminant pas complètement le champ électrique longitudinal. Cette variation n'est pas négligeable.

Posons $L_2 = 10^{-7}$ H et $C = 10^{-12}$ F ; à 5 MHz, $\omega^2 = 10^{15}$ et K_2 est de l'ordre de 0,5 ; il vient :

$$\frac{\Delta L}{L} = 0{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\Delta C}{C}.$$

Il suffit que $\frac{\Delta C}{C}$ soit supérieur à 10^{-4} pour que l'effet soit aussi grand que l'effet diamagnétique et l'effet diélectrique combinés.

Considérons maintenant l'écran électrolytique. L'impédance Z_2 est une résistance ; posons-la égale à R. Un calcul analogue à celui que nous avons indiqué au paragraphe précédent montre que la variation de self-induction s'écrit comme suit :

$$\frac{\Delta L}{L} = -\eta\left[4\pi\varkappa - \frac{(\varepsilon - 1)\omega^2 r^2}{8c^2}\right]\left[1 - 2\,\frac{K_2}{K_1}\cdot\frac{L_2^2\omega^2}{L_2^2\omega^2 + \left(\frac{1}{\lambda_e}\right)^2}\right]$$

λ_e étant la conductibilité de l'écran.

De cette relation, nous pouvons déduire les conséquences suivantes :

— Pour un échantillon de susceptibilité et de constante diélectrique données, la variation de fréquence est une fonction décroissante de la conductibilité. La valeur maximum $\Delta\nu$ est égale à $\frac{\nu K_1^2 \eta}{2}$ lorsque $\lambda_c = 0$.

— Dans le domaine de conductibilité qui nous intéresse, la pente de la courbe $\Delta\nu = f\left(\frac{1}{\lambda_c}\right)$ dépend principalement du coefficient de couplage K_1^2, donc en première approximation de la constante diélectrique de l'échantillon.

— Lorsque K_2 devient plus grand que K_1, dans le cas, par exemple, d'un écran très conducteur et d'une substance de constante diélectrique élevée, la variation de fréquence peut devenir plus faible que celle observée dans le cas d'une substance faiblement diélectrique.

En résumé :

— La variation de fréquence relative à un échantillon diamagnétique non conducteur introduit dans la bobine sans écran est proportionnelle à la susceptibilité et à la constante diélectrique du corps étudié. La variation de fréquence proportionnelle à la constante diélectrique est due aux modifications de la capacité propre de la bobine. Elle est beaucoup plus importante que celle qui est proportionnelle aux propriétés diamagnétiques de l'échantillon, et de sens opposé. Pour supprimer cet effet parasite, on introduit dans la bobine un écran métallique.

— Lorsque la bobine est munie d'un écran, il subsiste une variation de fréquence proportionnelle à la constante diélectrique. Cette variation est due aux modifications apportées par l'échantillon au champ électromagnétique à l'intérieur de l'écran. Aux fréquences utilisées, elle est généralement de même ordre de grandeur et de même sens que la variation de fréquence due aux propriétés diamagnétiques de l'échantillon. Pour rendre cet effet négligeable, il faut régler l'oscillateur à une fréquence faible et utiliser un tube de mesure de petit diamètre.

— La présence d'un écran, électrolytique ou métallique, modifie le couplage entre la bobine et l'échantillon. Dans le cas d'un écran électrolytique, la variation de fréquence dépend de la conductibilité de la solution. La variation de fréquence ne dépend pas de la valeur de la capacité propre de l'écran métallique, mais elle dépend des modifications apportées à cette capacité par la substance étudiée. Elle est alors de sens opposé à celui de la variation normalement observée.

Il ressort de cette étude qu'il n'existe pas d'écran idéal pour mesurer les susceptibilités magnétiques en haute fréquence de substances douées de propriétés diélectriques importantes.

CHAPITRE IV

Étude expérimentale de l'influence du champ électrique sur les mesures de susceptibilités magnétiques.

I. — Mesures effectuées dans une bobine munie d'un écran métallique.

A) **Étude expérimentale du champ électrique longitudinal.**

Lorsque les courants diélectriques et les modifications de capacité entre les fentes de l'écran sont négligeables, la variation de fréquence relative à un échantillon de constante diélectrique et de susceptibilité connues renseigne sur l'efficacité de l'écran pour éliminer le champ électrique longitudinal.

Soit 3 cm³ de benzène dans un tube de mesure de 0,5 cm de rayon, introduits dans la bobine III, l'oscillateur d'essai étant réglé à 5 MHz.

Compte tenu des relations 7 et 6 du chapitre précédent, la variation de fréquence théorique s'écrit :

$$\Delta\nu = -\frac{1}{2}\nu\left[\left(4\pi\varkappa - \frac{(\varepsilon-1)\omega^2 r^2}{8c^2}\right) + L_2K_2C\omega^2\frac{\Delta C}{C}\right] \qquad (8)$$

lorsque l'écran élimine parfaitement le champ électrique longitudinal.

Assimilons le coefficient de remplissage au rapport du volume de liquide au volume de la bobine : $\eta = 0{,}165$.

Le terme $\frac{(\varepsilon-1)\omega^2 r^2\eta}{8c^2}$ égal approximativement à 6.10^{-9} peut être négligé devant $4\pi\varkappa\eta$, égal à $1{,}3.10^{-6}$. Le second terme $L_2K_2C\omega^2\frac{\Delta C}{C}$, proportionnel à la constante diélectrique, n'est pas connu avec précision. Cependant, étant donné la faible constante diélectrique du benzène 2,2 et le petit rayon du tube de mesure, nous pouvons également le négliger devant $4\pi\varkappa$. L'expression de la variation de fréquence se réduit à :

$$\Delta\nu = -2\pi\varkappa\eta\nu.$$

La variation de fréquence calculée est égale à 3,2 Hz.

La variation de fréquence mesurée dans la bobine III munie d'un écran en argent de 0,04 mm d'épaisseur fendu suivant 30 génératrices, est égale à 3,3 Hz. Compte tenu de la valeur approximative adoptée pour η, l'accord entre les variations de fréquence calculées et mesurées est très satisfaisant. Dans ces conditions, le champ électrique longitudinal ne perturbe pas les mesures de susceptibilités magnétiques. Nous avons vérifié qu'il en était de même pour tous les corps possédant une faible constante diélectrique.

Lorsque la constante diélectrique du corps étudié est importante, l'étude de l'efficacité de l'écran pour éliminer le champ électrique longitudinal se complique notablement car il faut tenir compte de tous les termes de l'équation (8).

Nous avons mesuré la variation de fréquence relative à six liquides de constantes diélectriques échelonnées entre 2 et 80. Nous avons choisi le dioxane, l'eau et quatre mélanges eau-dioxane, de constante diélectrique connue (Akerloft et Short (1)). Les résultats des mesures relatives aux mélanges dioxane-eau, effectuées dans la bobine III, à 5 MHz, sont groupés dans le tableau III ($\Delta\nu_{exp}$). Nous avons porté dans le même tableau les variations de fréquence théoriques, calculées en ne tenant compte que des propriétés magnétiques des liquides ($\Delta\nu_{cal}$). Ces valeurs sont obtenues en prenant le benzène comme corps de référence. Enfin, nous avons indiqué la valeur du rapport $\frac{\Delta\nu_{exp}}{\Delta\nu_{cal}}$.

Tableau III

Solution	ε	$\Delta\nu_{exp}$	$\Delta\nu_{cal}$	$\Delta\nu_{exp}/\Delta\nu_{cal}$
Benzène	2,2	5,34		
Dioxane pur. . . .	2,1	5,06	5,07	1
Dioxane 70 p. 100 . .	18	4,77	5,40	0,882
Dioxane 60 p. 100 . .	26	4,53	5,63	0,807
Dioxane 50 p. 100 . .	34	4,28	5,73	0,748
Dioxane 20 p. 100 . .	62	3,29	5,97	0,552
Eau pure.	80	2,72	6,23	0,437

On remarque que $\frac{\Delta\nu_{exp}}{\Delta\nu_{cal}}$ s'éloigne d'autant plus de 1 que la constante diélectrique est plus élevée : l'induction électrique parasite à l'intérieur de la bobine n'est plus négligeable lorsqu'il s'agit d'un liquide possédant une forte constante diélectrique.

Afin de confirmer ces derniers résultats, nous avons utilisé un tube de mesure constitué par trois tubes coaxiaux. Les diamètres des tubes ont été choisis de façon que pour une même hauteur de liquide, les volumes dans les trois compartiments du tube de mesure soient égaux.

Nous avons mesuré la variation de fréquence relative à une même quantité de liquide placée soit près de l'écran, dans le compartiment extérieur, soit dans le compartiment intérieur le plus éloigné de l'écran. Les résultats sont portés dans le tableau IV (mesures effectuées dans la bobine I).

La variation de fréquence dépend de la constante diélectrique de

Tableau IV

Solution	ε		$\Delta\nu_{exp}$	$\Delta\nu_{cal}$	$\Delta\nu_{exp}/\Delta\nu_{cal}$
Benzène		Tube ext.	2,01		
		Tube méd.	1,98		
		Tube int.	1,95		
Dioxane pur. . . .	2,1	Tube ext.	1,93	1,93	1
		Tube méd.	1,90	1,88	1
		Tube int.	1,84	1,85	1
Dioxane 70 p. 100 . .	18	Tube ext.	0,77	2,03	0,38
		Tube méd.	1,37	2,00	0,685
		Tube int.	1,93	1,97	0,98
Dioxane 60 p. 100 . .	26	Tube ext.	0,137	2,08	0,066
		Tube méd.	1,10	2,05	0,535
		Tube int.	1,79	2,02	0,885
Dioxane 50 p. 100 . .	34	Tube ext.	— 0,33	2,12	— 0,155
		Tube méd.	0,825	2,09	0,390
		Tube int.	1,68	2,06	0,815
Dioxane 20 p. 100 . .	62	Tube ext.	— 2,80	2,25	— 1,25
		Tube méd.	— 0,420	2,22	— 0,180
		Tube int.	1,51	2,18	0,690
Eau	80	Tube ext.	— 3,90	2,34	— 1,67
		Tube méd.	— 0,77	2,31	— 0,346
		Tube int.	1,40	2,28	0,615

l'échantillon et du rayon du volume de liquide. Le sens de cette variation est celui prévu théoriquement si l'écran n'élimine pas complètement le champ électrique longitudinal. Ainsi, la variation de capacité propre de la bobine serait négligeable lorsque la constante diélectrique du liquide étudié est faible, mais deviendrait importante lorsque la constante diélectrique croît.

Afin de nous assurer que le phénomène observé n'est pas dû à une modification de la capacité propre de la bobine nous avons mesuré la variation de fréquence de liquide possédant une forte constante diélectrique, en faisant varier l'épaisseur de l'écran, la largeur de la fente et en modifiant la mise à la masse de l'écran. Il ressort de cette étude un ensemble de résultats très cohérents indiquant que le champ électrique longitudinal est complètement éliminé par l'écran métallique épais interrompu suivant un grand nombre de génératrices.

B. Étude expérimentale de la variation de capacité propre de l'écran. — Le champ électrique longitudinal n'étant pas en cause, la diminution de la variation de fréquence observée ne peut être due qu'à

une modification de la capacité propre de l'écran. Bien que les courants diélectriques au sein des liquides étudiés ne soient pas négligeables, la variation de fréquence dont ils sont responsables $\frac{(\varepsilon-1)\omega^2 r^2 \eta}{16c^2}$, de sens opposé à celui observé, est moins importante que celle due à la variation de capacité entre les bords des fentes de l'écran : $\frac{1}{2}\nu L_2 K_2 C\omega^2 \frac{\Delta C}{C}$.

Nous avons mesuré la variation de fréquence relative à des liquides fortement diélectriques, d'une part dans un tube de mesure cloisonné et d'autre part à une fréquence autre que 5 MHz.

1) **Mesures dans un tube cloisonné.** — Dans un tube de verre, nous avons collé une cloison en plexiglas, de façon à séparer l'espace intérieur du tube en deux compartiments hémi-cylindriques. L'écran était en argent de 0,04 mm d'épaisseur, rainuré suivant 30 génératrices.

Les deux compartiments du tube cloisonné étant remplis d'eau, la variation de fréquence est sensiblement inférieure à deux fois la valeur mesurée dans chaque compartiment pris séparément, mais l'eau apparaît toujours diamagnétique alors qu'elle apparaît amagnétique lorsque la cloison est retirée.

Ces résultats confirment la présence et l'importance des courants diélectriques au sein du liquide. En effet, l'introduction d'une cloison dans le tube de mesure modifie la répartition des courants diélectriques, donc contribue à diminuer l'importance du terme $-\frac{(\varepsilon-1)\omega^2 r^2}{16c^2}$. Par contre, le cloisonnement du tube n'a aucun effet sur la variation de capacité entre les bords des fentes de l'écran. Le terme $+ L_2 K_2 \omega^2 \frac{\Delta C}{C}$ reste constant.

2) **Mesure de la variation de fréquence relative à des liquides de forte constante diélectrique aux fréquences 2,5 et 1,25 MHz.** — Étant donné que les deux termes dépendant de la constante diélectrique sont proportionnels au carré de la fréquence, la valeur du rapport $\frac{\Delta\nu_{exp}}{\Delta\nu_{cal}}$, relative aux solutions eau-dioxane, doit s'approcher d'autant plus de 1, que la fréquence de l'oscillateur est faible.

L'oscillateur d'essai étant équipé de la bobine I et d'un écran en argent de 0,04 mm d'épaisseur, la fréquence a été réglée successivement à 2,5 MHz et 1,25 MHz. Les mesures ont été effectuées dans le tube de mesure à trois compartiments concentriques déjà décrit.

Les résultats des mesures effectuées à 2,5 MHz et 1,25 MHz sont portés dans le tableau V.

D'après ces résultats, on voit que :

— dans le cas du benzène et du dioxane, la variation relative de fréquence est sensiblement la même aux trois fréquences (voir tableau IV) ;

Tableau V

	ε		$\Delta\nu_{exp}/\Delta\nu_{cal}$ à 2,5 MHz	$\Delta\nu_{exp}/\Delta\nu_{cal}$ à 1,25 MHz
Benzène		Tube ext. Tube méd. Tube int.		
Dioxane pur	2,1	Tube ext. Tube méd. Tube int.	1 1 1	1 1 1
Dioxane 70 p. 100 . .	18	Tube ext. Tube méd. Tube int.	0,907 0,945 0,990	1 1 1
Dioxane 60 p. 100 . .	26	Tube ext. Tube méd. Tube int.	0,885 0,955 0,970	1 0,99 1
Dioxane 50 p. 100 . .	34	Tube ext. Tube méd. Tube int.	0,817 0,881 0,965	1 1 1
Dioxane 20 p. 100 . .	62	Tube ext. Tube méd. Tube int.	0,625 0,763 0,880	0,95 0,99 1,01
Eau	80	Tube ext. Tube méd. Tube int.	0,400 0,643 0,857	0,915 0,97 1,03

— la valeur du rapport $\Delta\nu_{exp}/\Delta\nu_{cal}$ est d'autant plus voisine de 1 que le rayon du volume de liquide est petit ;

— la pente de la courbe $\Delta\nu_{exp}/\Delta\nu_{cal} = f(\varepsilon)$ dépend de la fréquence.

A 1,25 MHz, dans le compartiment intérieur de la cellule, l'erreur sur la valeur de la susceptibilité est voisine de 2 p. 100 pour tous les liquides dont la constante diélectrique ne dépasse pas 80. A 2,5 MHz, dans le même compartiment, l'erreur n'est négligeable que si la constante diélectrique ne dépasse pas 20. Quant aux mesures de susceptibilités magnétiques effectuées à 5 MHz, elles ne sont précises que si la constante diélectrique est très faible, inférieure à 8.

Les hypothèses qui nous ont permis d'établir la relation (8) donnée page 402 se trouvent ainsi pleinement confirmées.

En résumé :

1) La variation de fréquence proportionnelle à la constante diélectrique est due à la fois aux courants diélectriques dans le liquide et à la variation de capacité entre les bords des fentes de l'écran ; ce dernier phénomène est le plus important.

2) L'effet diélectrique est négligeable devant l'effet diamagnétique si le rayon du tube de mesure est petit et si la fréquence de l'oscillateur est faible. Ces conditions sont réalisées pour une fréquence voisine de 1 MHz et un rayon de l'ordre de 3 mm.

II. — Mesures effectuées dans une bobine munie d'un écran électrolytique.

L'étude expérimentale de l'écran électrolytique est plus délicate que celle de l'écran métallique car la variation de fréquence dépend d'un grand nombre de facteurs. En effet, outre les facteurs étudiés précédemment, à savoir, la susceptibilité magnétique $\varkappa$ de l'échantillon, sa constante diélectrique ε, le rayon r du volume utilisé et la fréquence ν de l'oscillateur, interviennent également la conductibilité de l'écran λ_c, le rayon r' de l'écran et la mise à la masse de l'écran.

Lorsque la conductibilité de l'électrolyte est supérieure à 0,08 Ω^{-1} cm^{-1} l'écran convenablement relié à la masse élimine parfaitement le champ électrique longitudinal. Pour des valeurs de la conductibilité inférieures à cette valeur on observe une augmentation de la variation de fréquence d'autant plus grande que la constante diélectrique de l'échantillon est élevée (fig. 9).

La valeur de la conductibilité de l'électrolyte pour laquelle les

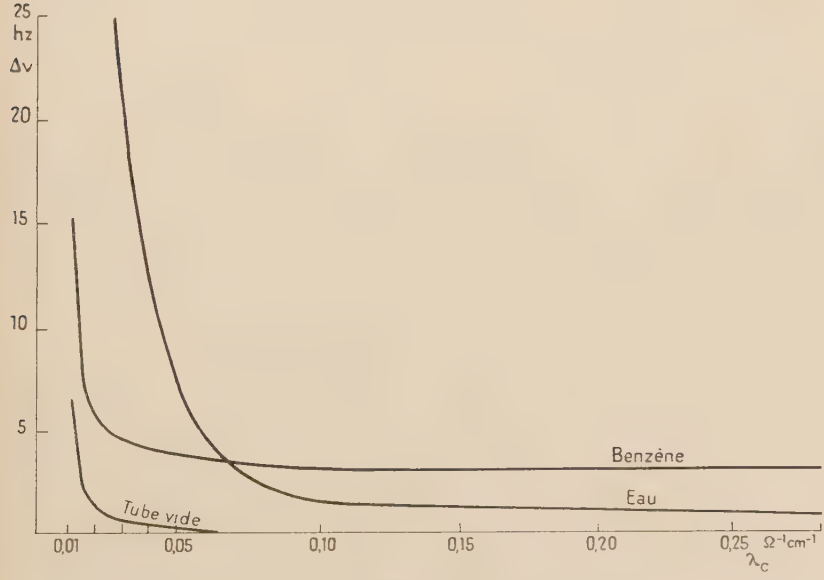

Fig. 9.

courbes $\Delta\nu$ (benzène) $= f_1(\lambda_c)$ et $\Delta\nu$ (eau) $= f_2(\lambda_c)$ se coupent dépend outre de la fréquence de l'oscillateur, des termes de couplage K_1 et K_2 donc du rayon du volume de substance utilisée et du rayon de l'écran.

Nous avons mesuré la variation de fréquence relative à l'eau et aux mélanges eau-dioxane en fonction du rayon de l'écran et du rayon de volume de substance étudié. Le sens de la variation est en bon accord avec celui prévu théoriquement.

Enfin, nous avons montré que les phénomènes parasites dus à la constante diélectrique de l'échantillon deviennent rapidement négligeables lorsque la fréquence des oscillations diminuent.

Conclusion. — Les deux types d'écrans étudiés, métallique et électrolytique, sont également efficaces pour éliminer le champ électrique longitudinal.

Le système couplé, constitué par la bobine, l'écran et la substance, considéré au chapitre précédent, rend compte qualitativement des résultats obtenus en utilisant l'écran électrolytique.

Dans le cas de l'écran métallique, les résultats des mesures sont cohérents, si, outre le couplage entre la bobine, l'écran et la substance, on tient compte de la capacité entre les bords des fentes.

Dans tous les cas, il est indispensable de régler l'oscillateur à une fréquence faible et d'utiliser une bobine de petit diamètre.

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS ET APPLICATIONS DES MESURES DE SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES EN HAUTE FRÉQUENCE

CHAPITRE PREMIER

Description d'une mesure.

I. Recherche de la zone de linéarité du condensateur de mesure.

Les mesures de susceptibilité étant relatives il n'est pas indispensable d'étalonner de manière absolue les variations de fréquence en fonction des variations de la capacité du condensateur de mesure. Il

suffit, en fait, de trouver une zone de variation de capacité linéaire en fonction de la fréquence.

Nous avons construit un deuxième oscillateur à quartz B′ identique à l'oscillateur fixe B de l'appareil. La fréquence des battements entre ces deux oscillateurs, comprise entre 300 et 1 000 Hz, est appliquée au Wehnelt du tube cathodique de l'appareil.

Le condensateur C_{qv} étant au minimum de sa capacité, l'aiguille solidaire du démultiplicateur est amenée dans une position correspondant au début de la graduation du cadran de lecture. En agissant sur l'oscillateur B′, on arrête les arcs de cercle sur l'écran du tube cathodique. Le nombre d'arcs de cercle doit être petit afin d'être compté facilement. Lorsque ce réglage est terminé, on considère la fréquence de l'oscillateur B′ comme fixe. Les arcs de cercle sont alors immobilisés très exactement en manœuvrant le bouton *c* (fig. 3 *b*) et une première lecture, n_1, est faite sur le cadran *b*. On augmente ensuite la capacité du condensateur C_{qv} en agissant sur ce même bouton *c* jusqu'à une nouvelle immobilité des arcs de cercle ; soit n_2 la deuxième lecture. Le nombre d'arcs de cercle diffère d'une unité par rapport à celui compté précédemment ; la différence $n_1 - n_2$ correspond donc à une variation de la capacité C_{qv} telle que la fréquence de l'oscillateur B est modifiée de 50 Hz.

La capacité du condensateur C_{qv} est de nouveau augmentée et, chaque fois que les arcs de cercle sont immobilisés, une lecture est faite. Dans l'un des montages utilisés, nous avons trouvé les variations de fréquence, par unité de 50 Hz, portées dans le tableau VI.

Tableau VI

Nombre d'arcs de cercle immobilisés sur l'écran	6	7	8	9	10	11
Lecture du cadran à l'immobilité .	135	284	439	621	803	1 000
Nombre de divisions du cadran correspondant à 50 périodes .	149	165	182	182	197	

Entre les divisions 440 et 800, la variation de fréquence est une fonction linéaire de la capacité. A l'intérieur de cette gamme, nous avons vérifié que 50 périodes correspondaient toujours au même nombre de divisions.

II. — Le corps de référence.

L'appareil ne permettant d'effectuer que des mesures de susceptibilités magnétiques relatives, il est indispensable que le corps pris comme référence ait une susceptibilité connue avec précision. Le corps

le plus généralement adopté pour les mesures de susceptibilités diamagnétiques à l'aide d'appareils à champ statique est l'eau. Mais, étant donné la valeur élevée de sa constante diélectrique, nous lui avons préféré le benzène qui constitue une référence secondaire souvent employée.

La valeur de la susceptibilité magnétique du benzène semble être maintenant définitive ainsi qu'en témoigne la compilation publiée récemment dans la *Technique de l'Ingénieur* 49 : nous avons adopté la valeur de — 0,700 10^{-6} C. G. S.

III. — Position de la substance dans la bobine.

Le coefficient de remplissage à l'intérieur des bobines n'étant pas constant, la valeur de la susceptibilité ne peut être déterminée avec précision que si les mesures relatives au corps de référence et à la substance étudiée sont effectuées rigoureusement dans les mêmes conditions.

La substance étant le plus souvent dans un tube de mesure, c'est la position de ce tube et la hauteur de substance utilisée qui doivent être très exactement définies par rapport à l'enroulement.

La hauteur de substance introduite dans le tube de mesure doit être rigoureusement identique à celle du corps de référence. Cette condition est facile à observer dans le cas des liquides puisque les volumes peuvent être mesurés avec précision à l'aide d'une pipette. Il n'en est pas de même dans le cas des substances solides, lorsqu'elles se présentent sous la forme d'une poudre microcristalline. Cette poudre est introduite dans le tube de mesure par petites quantités et tassée régulièrement jusqu'à ce que la hauteur corresponde à celle du liquide de référence. La hauteur de substance ne peut être mesurée avec précision que si la surface de séparation substance-air se rapproche d'un plan parfait. Il est indispensable de nettoyer soigneusement la partie non remplie du tube et de terminer le tassage avec un agitateur en verre ayant une extrémité taillée à angle vif.

IV. — Description des mesures.

Soit à mesurer la susceptibilité d'un corps diamagnétique, le corps de référence étant le benzène. La mesure consiste à déterminer la variation de fréquence relative au tube de mesure rempli de la substance étudiée, au tube de mesure vide, et enfin, au tube de mesure rempli du corps de référence. Le mode opératoire est le suivant :

a) *Mise en marche de l'appareil.* — L'appareil est branché directement sur le secteur. Il doit être mis en marche environ une demi-heure avant son utilisation, de manière que l'oscillateur d'essai ait atteint,

au moment des mesures, son équilibre de température. Pendant cette période, la fréquence des battements varie rapidement et les arcs de cercle sur l'écran du tube cathodique ne peuvent pas être immobilisés.

b) *Mesure magnétique de la substance étudiée.* — Le tube de mesure, au préalable soigneusement nettoyé et séché, est rempli de la substance dont on veut connaître la susceptibilité. S'il s'agit d'une substance solide pulvérulente, le tube plein est pesé. Avant même que l'appareil soit stable, la substance est introduite dans la bobine. Lorsque la fréquence des battements ne dérive presque plus, le nombre d'arcs de cercle est réglé entre 4 et 8 à l'aide du bouton *d* (fig. 3). En agissant sur le bouton *c*, les arcs de cercle sont alors immobilisés et une première lecture est faite : soit n_1 le nombre de divisions lu. La substance est alors retirée de la bobine en manœuvrant le bouton *f* et les arcs de cercle, qui tournent maintenant à une vitesse constante, sont ramenés à l'immobilité. Une deuxième lecture est faite, n_2, et la substance est réintroduite immédiatement dans la bobine. La détermination de $n_1 - n_2$ est répétée dix fois de suite, et la moyenne n_x des dix résultats constitue une mesure. Chaque détermination étant rapide — trois ou quatre secondes après quelque entraînement — une mesure prend peu de temps.

c) *Mesure magnétique sur le tube vide.* — Le tube est vidé, soigneusement nettoyé et séché, et, s'il s'agit de la mesure magnétique d'un solide, pesé.

Le tube est placé sur son support et introduit dans la bobine. La température du tube après ces manipulations étant généralement différente de celle régnant dans la bobine, il est nécessaire d'attendre quelques instants avant que le nouvel équilibre soit atteint. Les mesures sont alors effectuées comme précédemment, mais le nombre de divisions n_T relatif au tube étant le plus souvent très faible, la mesure est peu précise.

d) *Mesure magnétique sur le tube rempli du corps de référence.* — Le tube est rempli de benzène jusqu'à une hauteur correspondant à celle de la substance étudiée. Le nombre de divisions n_R est déterminé comme précédemment.

V. — Calcul de la susceptibilité.

A) **Calcul de la susceptibilité magnétique, le benzène étant le corps de référence.** — La formule qui permet de calculer la susceptibilité magnétique spécifique avec une précision supérieure à 1 p. 100 lorsque la tension de vapeur de l'échantillon est inférieure à 0,1 atm est, dans le cas d'un liquide :

$$\chi_X = \lambda \chi_R \frac{\rho_{lR}}{\rho_{lX}} - \frac{(\lambda - 1)\varkappa_a}{\rho_{lX}}$$

et dans le cas d'un solide pulvérulent :

$$\chi_X = \lambda \chi_R \frac{\rho_{ap}}{\rho_{ap}} - \frac{\lambda}{\rho_X} \chi_a$$

expressions dans lesquelles les différentes grandeurs sont les suivantes :

— *Grandeur cherchée* :

χ_X : susceptibilité de la substance étudiée.

— *Grandeurs connues* :

χ_R : susceptibilité spécifique du benzène, égale à $0{,}700 . 10^{-6}$ C. G. S.
χ_a : susceptibilité de l'air en présence de vapeur d'eau, égale à $0{,}020 . 10^{-6}$ C. G. S.
ρ_X : masse spécifique de la substance étudiée.
ρ_R : masse spécifique du benzène égale à 0,879.

— *Grandeurs mesurées* :

$\lambda = \frac{n_X - n_T}{n_R - n_T}$, donné par les trois mesures effectuées sur le tube :
1° plein d'air, n_T ;
2° contenant un volume V_1 du corps de référence, n_R :
3° contenant le même volume de substance étudiée, n_X.
ρ_{ap} : quotient de la masse de substance par le volume qu'elle occupe.

En remplaçant par leurs valeurs les grandeurs connues, la formule peut encore s'écrire :

$$\chi_X 10^6 = -0{,}643 \frac{\lambda}{\rho_{ap}} + \frac{0{,}020}{\rho_X}$$

avec $\rho_{ap} = \rho_X$ dans le cas des liquides.

VI. — Les erreurs.

A) **Erreur sur** λ. — L'erreur sur λ dépend du centrage du tube de mesure, de la différence entre les hauteurs de la substance étudiée et du corps de référence, de la précision de la lecture du cadran, de l'instabilité de la fréquence des battements.

1 Erreur provenant du centrage du tube de mesure. L'étude point par point du coefficient de remplissage des bobines nous a permis de déterminer l'erreur due à un centrage défectueux du tube de mesure. Dans le cas le plus défavorable, celui de la bobine IV, l'erreur est de 1 p. 100 lorsque la position de l'échantillon est modifiée suivant l'axe de la

bobine (1), de 1 mm à partir d'une position centrée. L'erreur sur λ sera inférieure à 0,5 p. 100 si les positions de la substance étudiée et du corps de référence ne diffèrent pas de plus de 0,5 mm. La position du tube de mesure peut être facilement repérée avec une erreur inférieure à cette valeur.

2) **Erreur sur la hauteur de substance.** — L'erreur sur la hauteur de substance n'est à considérer que dans le cas de mesures effectuées sur un échantillon solide pulvérulent. Nous avons montré, à partir des courbes de répartition du coefficient de remplissage, l'ordre de grandeur de cette erreur. Dans le cas de la bobine IV, une modification de 1 mm de la hauteur de poudre entraîne une variation de fréquence égale à 0,5 p. 100. Cette erreur est toujours faible car il est facile de déterminer la hauteur de l'échantillon à 0,3 mm près.

3) **Erreur sur la lecture des divisions du cadran.** — Supposons que l'appareil soit parfaitement stable, donc que l'on dispose de tout le temps nécessaire pour faire une lecture précise. Dans ce cas :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta n_X + \Delta n_T}{n_X - n_T} + \frac{\Delta n_R + \Delta n_T}{n_R - n_T}.$$

Posons qu'en première approximation $\Delta n_X = \Delta n_T = \Delta n_R = \Delta n$, il vient :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{2\Delta n}{n_X - n_T} + \frac{2\Delta n}{n_R - n_T}.$$

Si n_X et n_R sont voisins, on peut écrire :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{4\Delta n}{n - n_T}.$$

Pour que l'erreur sur la mesure soit inférieure à 1 p. 100, il faut que :

$$\frac{4\Delta n}{n_R - n_T} \leqslant 0{,}01,$$

c'est-à-dire :

$$\Delta n \leqslant \frac{0{,}01(n - n_T)}{4}.$$

L'erreur est d'autant plus faible que le tube de mesure possède une faible susceptibilité. S'il est amagnétique, on obtient :

$$\Delta n \leqslant \frac{0.01}{2} n.$$

(1) Une modification de la position de la substance dans un plan perpendiculaire à l'axe de la bobine n'affecte pas la variation de fréquence car nous avons vérifié que le coefficient de remplissage suivant un rayon des bobines est constant.

On apprécie sur le cadran de lecture $\pm 0{,}1$ divisions, donc n doit être de l'ordre de 20 pour que l'erreur soit inférieure à 1 p. 100. Pour que la variation de fréquence due à l'introduction de l'échantillon dans la bobine corresponde à 20 divisions du cadran, on peut, soit ajuster la démultiplication électrique du circuit de compensation, soit modifier dans une certaine limite le coefficient de remplissage de la bobine.

Par ailleurs, même au cours d'une mesure rapide, on n'est jamais à l'abri d'une variation de la fréquence. C'est pour cette raison que nous considérons une mesure comme la moyenne de dix déterminations de la variation de fréquence. Ainsi, quatre séries de dix mesures ont donné les résultats suivants :

20,6	21,0	21,4	21,2
20,6	21,0	20,8	20,8
20,6	20,8	21,0	20,4
21,0	21,4	21,2	20,4
22,0	20,6	21,2	21,2
21,6	21,2	21,6	21,0
21,6	21,0	21,2	20,8
20,8	22,0	20,8	20,6
21,0	20,4	21,0	21,4
20,6	20,6	20,6	21,2
210,4	210,0	210,8	209,0

La valeur moyenne des mesures est égale à $21{,}00 \pm 0{,}08$.

Si le nombre de divisions est très faible, la dispersion des mesures est beaucoup plus grande ; ainsi la détermination du nombre de divisions relatif à un tube de mesure vide a donné comme résultats :

1,6	1,4	1,0	1,2	1,5
1,5	1,3	1,1	1,4	1,6
2,0	1,0	1,4	1,3	1,2
1,5	1,4	1,5	1,5	1,7
1,5	1,5	1,4	1,5	1,6
1,5	1,4	1,5	1,4	1,5
1,7	1,2	1,5	1,5	1,5
1,1	1,8	1,8	1,2	1,4
1,5	1,5	1,2	1,4	1,4
1,5	2,0	1,7	1,6	1,4
15,4	14,5	14,1	14,0	14,8

et la valeur moyenne des mesures est égale à $1{,}45 \pm 0{,}05$.

On voit l'intérêt d'utiliser un tube amagnétique.

B) **Erreur sur** ρ_{ap}. — L'erreur sur ρ_{ap} provient exclusivement d'une erreur sur la hauteur de substance utilisée car le poids de substance peut être déterminé avec une très grande précision. On peut écrire :

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V_1} = \frac{m}{\pi r^2 h}$$

expression dans laquelle r est le rayon du tube et h la hauteur de substance.

$$\frac{\Delta\rho_{ap}}{\rho_{ap}} = \frac{dh}{h}.$$

Une erreur de 1 p. 100 sur la hauteur de substance entraîne une erreur de 1 p. 100 sur la densité apparente et par conséquent sur la valeur de la susceptibilité.

En conclusion, compte tenu des différents facteurs que nous avons considérés, l'erreur sur les mesures relatives de susceptibilités magnétiques est inférieure à 1 p. 100.

CHAPITRE II

Résultats des mesures de susceptibilités magnétiques en haute fréquence.

Toutes les mesures ont été effectuées à la température ordinaire voisine de 20° C sur des corps soigneusement purifiés, distillés dans le cas des liquides et recristallisés ou sublimés dans le cas des solides.

Nous avons utilisé le plus souvent la bobine III nécessitant de 3 à 5 cm³ de substance, munie indifféremment d'un écran métallique ou électrolytique.

L'oscillateur a été réglé à 5 MHz lorsqu'il s'agissait de substances solides ou liquides possédant une faible constante diélectrique et à 1,25 MHz dans le cas des mesures de susceptibilités de liquides possédant une forte constante diélectrique.

I. — Résultats des mesures de la susceptibilité des corps liquides.

Nous avons groupé dans les tableaux VII et VIII les résultats obtenus en utilisant respectivement 5 cm³ et 3 cm³ de liquide.

Lorsque la référence de la littérature n'est pas indiquée, la valeur de la susceptibilité que nous avons mesurée en haute fréquence est

Tableau VII

Composés (5 cm³)	ρ_l	$n_x - n_T$	$-\chi \cdot 10^6$ mesuré	$-\chi \cdot 10^6$ littérature	$\frac{\chi_m - \chi_{litt}}{\chi_{litt}} \cdot 100$
Benzène.	0,879	19,34	Référence		
Chloroforme.	1,498	22,93	0,489	0,495	1,2
Tétrachlorure de carbone.	1,595	21,89	0,438	0,432	1,3
Sulfure de carbone. . .	1,262	21,30	0,540	0,542 (49)	0,4
Toluène.	0,867	19,63	0,719	0,718	0,1
Cyclohexane	0,779	19,34	0,783	0,784	0,1
Acétate d'éthyle . . .	0,901	17,50	0,614	0,619	0,6
Acétone.	0,791	14,50	0,574	0,582	1,3

Tableau VIII

Composés (3 cm³)	ρ_l	$n_x - n_T$	$-\chi \cdot 10^6$ mesuré	$-\chi \cdot 10^6$ littérature	$\frac{\chi_m - \chi_{litt}}{\chi_{litt}} \cdot 100$
Benzène.	0,879	10,52	Référence		
Tétrachlorure de carbone.	1,595	10,95	0,430	0,432	0,4
Toluène.	0,867	10,52	0,710	0,718	1
Hexane.	0,660	9,63	0,850	0,858	1
Heptane.	0,683	9,90	0,850	0,849	1
Dioxane.	1,034	10,30	0,583	0,580	0,5
Chlorure de benzyle . .	1,103	11,72	0,636	0,648	1,7
Dichlorure de benzyle. .	1,255	12,50	0,590	0,600 (49)	1,6
Trichlorure de benzyle. .	1,380	13,10	0,560	0,554 (49)	1
Acétone.	0,791	7,95	0,578	0,582	0,7
Eau	1	12,10	0,710	0,720	1,4

Tableau IX

Bobine	Volume utilisé (en cm³)	Substances étudiées	$n_x - n_T$	$-\chi \cdot 10^6$ mesuré	$\frac{\chi_m - \chi_{litt}}{\chi_{litt}} \cdot 100$
IV	1	Benzène Toluène	4,40 4,39	0,708	1,4
III	3	Benzène Toluène	10,52 10,52	0,710	1
VI	4	Benzène Toluène	9,57 9,58	0,713	0,7
II	10	Benzène Toluène	18,20 18,21	0,714	0,6

comparée soit à celle mesurée en basse fréquence par Broersma (4), soit à celle mesurée à l'aide d'un appareil à champ statique par Pacault (35) et Broersma (4).

Nous avons également mesuré la susceptibilité magnétique d'un certain nombre de ces composés dans les bobines IV, VI et II, nécessitant respectivement 1 cm^3, 4 cm^3 et 10 cm^3 de substance. A titre d'exemple, nous avons réuni dans le tableau IX les résultats relatifs au toluène dans les quatre bobines.

II. — Mesure de la susceptibilité des corps solides.

Les corps solides se présentant le plus souvent sous la forme d'une poudre, le calcul de leur susceptibilité nécessite alors la connaissance de la densité apparente de l'échantillon. Cette densité dépend du tassage de la substance, c'est-à-dire de l'empilement plus ou moins compact des microcristaux. Il est évidemment souhaitable que la densité apparente de la poudre soit élevée, car c'est seulement dans ce cas que les variations de fréquences sont assez importantes pour être mesurées avec précision.

Nous avons étudié l'influence du tassage sur la valeur de la susceptibilité mesurée dans le cas de substances magnétiquement isotropes et anisotropes.

A) **Corps isotropes.** — Nous avons mesuré la susceptibilité du glucose et de l'acide tartrique en poudre en fonction de la densité apparente.

Lorsque la densité apparente est faible, la valeur de la susceptibilité varie d'une mesure à l'autre. Ceci provient non seulement de la difficulté inhérente à la mesure d'une faible variation de fréquence, mais aussi de l'incertitude sur la hauteur exacte de la poudre. C'est seulement lorsque la poudre est bien tassée que ces erreurs disparaissent.

Nous avons également mesuré la susceptibilité du glucose tassé irrégulièrement. Les résultats ainsi obtenus montrent qu'un tassage non homogène n'introduit pratiquement aucune erreur.

De même, la grosseur des cristaux n'a pas d'influence sur la mesure de la susceptibilité magnétique des corps isotropes.

B) **Corps anisotropes.** — La direction du champ magnétique à l'intérieur des bobines n'étant pas quelconque, mais orientée suivant l'axe de l'enroulement, certaines précautions doivent être prises lorsque l'on mesure la susceptibilité moyenne d'une substance anisotrope. En effet, si la substance n'est pas très finement pulvérisée, un tassage énergique risque de créer une orientation privilégiée des cristaux dans le tube

de mesure : la susceptibilité calculée à partir de la variation de fréquence est alors différente de la susceptibilité moyenne du corps.

a) *Cas du naphtalène.* — Les cristaux de naphtalène appartiennent au système monoclinique : sublimés, ils se présentent sous forme de paillettes monocristallines, dont les faces bien développées sont les faces 001.

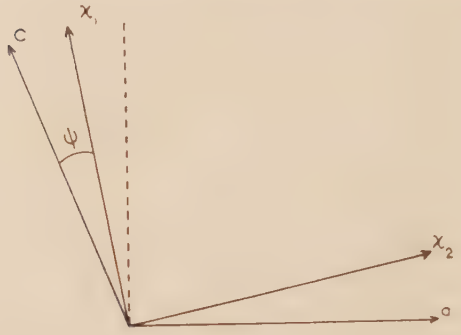

Fig. 10.

Les susceptibilités principales sont :

$\chi_1 = -0{,}426 . 10^{-6}$;
$\chi_2 = -1{,}17 . 10^{-6}$;
$\chi_3 = -0{,}597 . 10^{-6}$ (suivant *b*).

L'angle ψ formé par l'axe *c* et l'axe de susceptibilité principale χ_1 est égal à 12° (fig. 10).

Lorsque le naphtalène n'est pas tassé dans le tube de mesure, les monocristaux se placent au hasard. La variation de fréquence mesurée dans ce cas doit correspondre alors à la susceptibilité moyenne :

$$\frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3} = -0{,}731 . 10^{-6}.$$

Si le tassage oriente les paillettes de naphtalène, on peut calculer la susceptibilité magnétique dans le cas limite où toutes les paillettes ont leur plan (001) perpendiculaire à la direction du tassage et à la direction du champ, direction indiquée par la ligne en pointillée sur la figure 10.

$$\chi_{c'} = \chi_{\perp \text{ à } 001} = \chi_2 \cos^2 69°2 + \chi_1 \sin^2 69°2 = -0{,}519 . 10^{-6}.$$

Nous avons mesuré la susceptibilité du naphtalène d'une part en fonction du tassage des cristaux (tableau X) et d'autre part en fonction de la grosseur des cristaux, la densité apparente étant constante (tableau XI).

Tableau X

Densité apparente du naphtalène . . .	0,233	0,235	0,571	0,690	0,730
$\chi \cdot 10^{6}$ . . .	[illegible]	[illegible]	0,675	0,637	0,632

Tableau XI

État des cristaux de naphtalène	Paillettes non pulvérisées	Paillettes grossièrement pulvérisées	Paillettes finement pulvérisées
$-\chi.10^6$	0,590	0,647	0,686

Lorsque la densité apparente est très faible, le naphtalène étant simplement versé dans le tube de mesure, et lorsque la poudre est finement pulvérisée, l'accord entre la susceptibilité mesurée et la susceptibilité moyenne est satisfaisant, compte tenu de la précision des mesures. Au fur et à mesure que la densité apparente et la grosseur des cristaux croissent, la valeur de la susceptibilité mesurée diminue, la plus faible valeur étant obtenue avec du naphtalène en paillettes non pulvérisées et très fortement tassées ($\rho_{ap} = 0{,}728$, $\chi = -0{,}547.10^{-6}$). Les valeurs expérimentales sont donc en accord avec les valeurs théoriques, puisque ces dernières ne sont que des limites supérieure et inférieure, correspondant l'une à l'orientation complètement désordonnée, et l'autre à un empilement parfait.

La valeur de la susceptibilité du naphtalène ne peut être indépendante du tassage que si la poudre est finement pulvérisée afin de rendre la substance isotrope par effet de moyenne. Il est difficile d'arriver à ce résultat à partir du naphtalène en paillettes. Nous avons pu obtenir des microcristaux très purs et sans faces développées soit en sublimant le naphtalène sous vide, soit en pulvérisant une masse compacte de

Tableau XII

Composés	ρ_{ap}	$n_x - n_T$	$-\chi.10^6$ mesuré	$-\chi.10^6$ littérature	$\frac{\chi_m - \chi_{litt}}{\chi_{litt}}.100$
Benzène	0,879	10,52		0,700	
Soufre	1,020	8,30	0,480	0,490	2
Chlorure de sodium	1,025	8,97	0,520	0,515 (49)	1
Chlorure de cobalt III triéthylène-diamine	0,668	4,92	0,430		
Dibenzyle	0,637	7,30	0,690	0,700	1,4
Diphényle	0,648	7,22	0,657	0,667	1,5
Anthracène	0,457	5,55	0,721	0,732	1,5
Nicotamide	0,816	7,35	0,530		
Vitamine C	0,907	7,79	0,500		

naphtalène fondu. Les résultats des mesures de susceptibilités moyennes sont les suivants :

$$\rho_{ap} = 0{,}668 \qquad \chi = -0{,}717 \cdot 10^{-6}$$
$$\rho_{ap} = 0{,}783 \qquad \chi = -0{,}718 \cdot 10^{-6}$$
$$\rho_{ap} = 0{,}770 \qquad \chi = -0{,}719 \cdot 10^{-6}.$$

On voit que dans ces conditions la valeur de la susceptibilité ne dépend plus du tassage.

En résumé, pour mesurer avec précision la susceptibilité magnétique d'une substance se présentant sous la forme d'une poudre cristalline, il est indispensable de la tasser énergiquement dans le tube de mesure. En outre, s'il s'agit d'une substance magnétiquement anisotrope, il faut prendre soin de pulvériser finement la poudre. Si cette dernière précaution n'est pas prise, la valeur calculée de la susceptibilité ne correspond pas à la valeur moyenne.

Nous avons mesuré la susceptibilité d'un certain nombre de corps solides ; les résultats sont groupés dans le tableau XII.

CHAPITRE III

Applications.

I. — Contribution à la systématique magnétochimique.

Les travaux de Pascal ont montré que l'on pouvait calculer la susceptibilité magnétique d'une molécule organique ne possédant que des liaisons simples, en faisant la somme des susceptibilités des atomes qui la constituent. Si la molécule présente un accident de structure, tel qu'une liaison multiple, la valeur de la susceptibilité ainsi calculée diffère le plus souvent de la susceptibilité mesurée ; Pascal fait alors intervenir un incrément de structure. L'ensemble des valeurs des susceptibilités atomiques et des incréments de structure constitue une systématique magnétochimique.

Très récemment, Pascal, Pacault et Hoarau (39) ont retouché les valeurs des susceptibilités atomiques initialement proposées par Pascal. Les valeurs moyennes principales admises par ces auteurs sont réunies dans le tableau XIII.

Afin de compléter cette systématique, nous avons étudié d'une part la susceptibilité atomique du silicium et d'autre part l'incrément de structure caractéristique de la triple liaison entre deux atomes de carbone.

Tableau XIII

χ_{CH_2}	$-11{,}4.10^{-6}$	χ_{Br}	$-27{,}8.10^{-6}$
χ_H	$-2{,}0.10^{-6}$	$\chi_{C=C}$	$-5{,}5.10^{-6}$
χ_C	$-7{,}4.10^{-6}$	χ_{CH_3}	$-0{,}85.10^{-6}$
χ_{Cl}	$-18{,}5.10^{-6}$		

A) **Calcul de la susceptibilité atomique du silicium.** — Nous avons mesuré la susceptibilité magnétique des composés siliciés suivants : tétraphényl silane, triphényl silane, méthyl triphényl silane, diméthyl diphényl silane et triméthyl phényl silane (1). La pureté des produits a été vérifiée grâce à l'indice de réfraction ou au point de fusion. Dans le tableau XIV, nous avons porté la susceptibilité moléculaire mesurée χ_{Mm}, la somme des susceptibilités χ_A des atomes autres que le silicium, la susceptibilité du silicium, $\chi_{Mm} - \Sigma\chi_A$, la susceptibilité χ_{Mc} de la molécule en prenant $\chi_{Si} = -12{,}5.10^{-6}$ et l'erreur $\delta = 100\,[\chi_{Mc}/\chi_{Mm} - 1]$.

On constate qu'en prenant $\chi_{Si} = -12{,}5.10^{-6}$, valeur voisine d'une part de celle trouvée par Pascal (-13.10^{-6}) (40), et d'autre part de celle trouvée par Pacault (-12.10^{-6}) (36), la loi d'additivité des susceptibilités diamagnétiques est valable à 2 p. 100 près. C'est la précision habituellement obtenue, en appliquant cette loi au diamagnétisme.

La constance de la susceptibilité du silicium montre, en accord avec les résultats de Pacault (36), que les polarisations différentes des liaisons Si — C, Si — O, Si — H et Si — C_6H_5, n'influent pas sur le diamagnétisme.

Tableau XIV

Composés	Point de fusion en degrés C	Indice de réfraction	$-\chi_{Mm}.10^6$	$-\Sigma\chi_A.10^6$	$\chi_{Mm}-\Sigma\chi_A.10^6$	$-\chi_{Mc}.10^6$	δ p. 100
$(C_6H_5)_4Si$	233		224	211,9	12,1	224,4	0,2
$(C_6H_5)_3SiH$	36		174	161	13	173,5	0,3
$(C_6H_5)_3Si(CH_3)$	67		186	173,2	12,9	185,7	0,2
$(C_6H_5)_2Si(CH_3)_2$		0,9954	146,6	134,6	12,0	147,1	0,3
$(C_6H_5)Si(CH_3)_3$		0,8817	109,1	95,6	13,5	108,1	1

(1) Ces corps ont été préparés au laboratoire de M. le Professeur Calas par M. Duffaut ; qu'il me soit permis ici de leur exprimer mes plus vifs remerciements.

B. **Calcul de l'incrément magnétique de la liaison acétylénique.** — Nous avons mesuré la susceptibilité de corps ne présentant comme liaison multiple que la liaison acétylénique : l'heptyne, le chlorure de propargyl et le bromure de propargyl. Les résultats sont groupés dans le tableau XV.

TABLEAU XV

Composés	Indice de refraction	$-\chi_{Mm}\cdot 10^6$	$\Sigma\chi_A\cdot 10^6$	$\chi_{C=C}\cdot 10^6$	δ p. 100
$CH\equiv C.(CH_2)_4CH_3$.	1,4110	76,0	76,6	0,6	1,3
$CH\equiv C.CH_2Cl$ . .	1,4341	46,0	46,7	0,9	1,5
$CH\equiv C.CH_2Br$ . .	1,4931	55,2	56	0,8	1,4

On voit que, contrairement à l'incrément caractéristique de la double liaison, $\chi_{C=C}$ est très faible ; il est voisin des erreurs d'expériences. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Pascal [47] : $\chi_{C\equiv C} = 0,8$. Par ailleurs, Tilleux [52] a montré théoriquement que la triple liaison ne modifie pratiquement pas la susceptibilité des atomes.

II. — Mesure de l'orientation des chaînes macromoléculaires du polystyrène étiré.

Lorsque les possibilités remarquables de notre appareil pour mesurer les susceptibilités magnétiques suivant une direction donnée furent définitivement démontrées [1], nous avons entrepris l'étude de l'anisotropie diamagnétique du polystyrène étiré. Il s'agissait de relier l'anisotropie magnétique du polymère au degré d'orientation des chaînes suivant la direction d'étirement du filament.

L'anisotropie magnétique du polystyrène étiré est égal à $\chi_{//} - \chi_{\perp}$. $\chi_{//}$ étant la susceptibilité suivant la direction d'étirement prise comme direction de susceptibilité principale et $\chi_{\perp}$ la susceptibilité perpendiculaire à l'étirement. Elle est due presqu'exclusivement à l'anisotropie des groupes phenyles. En supposant que les susceptibilités principales d'un groupe phenyle soient sensiblement les mêmes que celles d'une molécule de benzène et que l'on puisse assimiler une macromolécule

[1] L'étude de la mesure de l'anisotropie magnétique à l'aide d'un appareil à variation d'induction en haute fréquence a fait l'objet d'un travail parallèle au nôtre (Lemanceau (28)).

de polystyrène à une pelotte statistique nous avons pu établir une relation entre $\chi_f - \chi_{\perp f}$ d'un filament de polystyrène et l'orientation moyenne des chaînes. On trouvera le détail de cette étude dans une publication séparée (24).

CONCLUSION

Nous avons construit un appareil de mesure de susceptibilités diamagnétiques fondé sur la méthode de variation d'induction d'une bobine faisant partie d'un circuit oscillant haute fréquence.

Nous avons montré théoriquement et expérimentalement que les mesures de susceptibilités ne sont précises que si un écran électrique est introduit dans la bobine. En outre, la fréquence des oscillations doit être faible, voisine de 1 MHz et le rayon du tube de mesure petit, de l'ordre de 0,4 cm.

Nous avons mesuré la susceptibilité d'un certain nombre de corps à l'état solide et à l'état liquide. La quantité de substance nécessaire pour effectuer une mesure est de quelques centimètres cubes, et la précision des mesures relatives est de 1 p. 100. Cette précision sur la valeur moyenne de la susceptibilité de corps solides anisotropes ne peut être obtenue que si l'échantillon est finement pulvérisé. Les résultats des mesures de susceptibilités magnétiques en haute fréquence sont comparables à ceux obtenus avec les appareils classiques à champ statique.

A partir des mesures de susceptibilités magnétiques d'un certain nombre de dérivés organosiliciés, nous avons déterminé la susceptibilité atomique du silicium en combinaison ; elle est égale à $-12{,}5 \cdot 10^{-6}$. Nous avons également montré que l'incrément magnétique de la triple liaison dans la systématique magnétochimique de Pascal, Pacault et Hoarau est très faible, du même ordre de grandeur que les erreurs d'expériences.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Akerlof et O. Short. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1241.
(2) L. E. Bates. — *Modern Magnetism*, Cambridge University Press, 1951.
(3) M. H. Belz. — *Phil. Mag.*, 1922, **44**, 479.
(4) S. Broesma. — *Thèse La Haye*, 1947 ; *Rev. Sci. Inst.*, 1949, **20**, 660.
(5) J. K. Clapp. — *Proc. I. R. E.*, 1948, **36**, 356.
(6) W. A. Edson. — *Vacuum Tube Oscillator*, Wiley, 1953.

(7) H. G. Effemey, D. F. Parsons et J. Boekris. — *J. Sci. Instr.*, 1955, **32**, 99.
(8) A. von Ettingshausen. — *Ann. der Physik.*, 1888, **33**, 126.
(9) G. Falckenberg. — *Ann. der Physik.*, 1920, **51**, n° 2, 167; *Zeit. für Physik.*, 1921, **5**, 70.
(10) C. J. Gorter. — *Physica*, 1936, **3**, 503.
(11) G. G. Gouriet. — *Wir. Eng.*, 1950, 105.
(12) G. Grenet. — *Ann. Phys.*, 1930, **13**, 263.
(13) V. Grignard. — *Traité de Chimie organique*, t. **4**, Masson, 1936.
(14) J. Groszkowski. — *Proc. I. R. E.*, 1933, **21**, 958.
(15) E. F. Gurnee. — *J. App. Phys.*, 1954, **25**, 1232.
R. D. Andrews. — *J. App. Phys.*, 1954, **25**, 1223.
E. F. Gurnee, L. T. Patterson et R. D. Andrews. — *J. App. Phys.*, 1955, **26**, 1106.
R. D. Andrews. — *J. App. Phys.*, 1955, **26**, 1061.
(16) W. J. de Haas et P. M. Van Alphen. — Com. Phys. Lab. Univ. Leiden, n° 225 A, 1933.
(17) L. G. Hector et G. T. Eckstein. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 643.
(18) L. G. Hector et M. F. Peck. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 672.
(19) J. Hoarau, J. Joussot-Dubien, B. Lemanceau, Mme N. Lumbroso et A. Pacault. — *Cahiers de Physique*, 1956, n° 74, 34.
(20) J. Hoarau. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 1153.
(21) D. E. Hughes. — *Phil. Mag.* [5], 1879, **8**, 50.
(22) M. Jouguet. — *Le champ électromagnétique*, Armand Colin, 1949.
(23) J. Joussot-Dubien, B. Lemanceau et A. Pacault. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **56**, 198.
(24) J. Joussot-Dubien. — *J. Chim. Phys.*, 1959, **56**, 513.
(25) W. Kuhn et F. Orun. — *Kolloid. Zeit.*, 1942, **101**, 248.
(26) R. Lancia. — *Thèse Grenoble*, 1943.
(27) N. Lea. — *J. I. E. E.*, 1945, **92**, 261.
(28) B. Lemanceau. — *Thèse Bordeaux*, 1958.
(29) J. Loiseleur. — *Techniques de laboratoire*, Masson, 1954.
(30) R. G. Medhurst. — *Wir. Eng.*, 1947, 35.
(31) Abd-el-Samie Mostapha et M. k. Gohar. — *Proc. I. R. E.*, 1953, **41**, 537.
(32) E. B. Moullin. — *J. Inst. Elect. Eng.*, 1933, **73**, 186.
(33) E. B. Moullin. — *J. Inst. Elect. Eng.*, 1947, **94**, 35-80.
(34) Nagaoka. — *J. Coll. Sci. Tokyo*, 1909, **27**, 6.
(35) A. Pacault. — *Thèse Paris*, 1946.
(36) A. Pacault. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 1352.
(37) A. Pacault, J. Joussot-Dubien, J. Hoarau, B. Lemanceau et Mme N. Lumbroso. — *Colloque du benzène au carbone*, Buffalo, 1957.
(38) A. J. Palermo. — *Proc. I. R. E.*, 1934, **22**, 897.
(39) P. Pascal, A. Pacault et J. Hoarau. — *C. R. Acad. Sci*, 1951, **233**, 1078.
(40) P. Pascal. — *C. R. Acad. Sci.*, 1922, **175**, 814.
(41) P. Pascal. — *Ann. de Chim. Phys.*, 1913, **8**, 218.
(42) W. Pfanhauser. — *L'électro-déposition des métaux*, Librairie Polytechnique Ch. Béranger, 1930.
(43) L. Rhode. — *Zeit. Tech. Phys.*, 1934, **15**, 613.

(44) A. W. Rucker. — *Proc. Roy. Soc.*, 1891, **48**, 505.
(45) P. W. Selwood. — *Magnetochemistry*. Inter-Science Publishers Inc. 1re éd. 1943, 2e éd. 1956.
(46) H. Stanesby et P. W. Fryer. — *J. Inst. Elect. Eng.*, 1947, **94**, 368.
(47) E. G. Stoner. — *Magnetism and Matier*, Methuen, 1934.
(48) F. Stutzer, W. Gross et K. Bornemann. — *Met. u. Eng.*, 1918, **6**, 1.
(49) *Technique de l'Ingénieur*, Paris, 1956.
(50) E. Thellier. — *Ann. Inst. Phys. Globe*, 1938, **16**, 157.
(51) H. A. Thomas. — *Theory and design of valve oscillators*, Chapman and Hall, 1951.
(52) J. Tilleux. — *Thèse Paris*, 1956.
(53) J. S. Townsend. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1896, **187**, 523.
(54) L. R. G. Treloar. — *Faraday Soc.*, 1947, **43**, 277.
(55) J. Vackar. — *Telsa Rech. Rept.* (Tchecoslovaquie), 1949, 1.
(56) V. G. Welsby. — *The theory and design of inductance coits*, MacDonald, 1950.

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1961, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3625, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4213. — 2-1961.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La susceptibilité magnétique des gaz.

Vu et approuvé :

Bordeaux, le 17 mai 1957.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. BRUS.

Vu et permis d'imprimer :

Bordeaux, le 21 mai 1957.

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux,

E. DELAGE.

IMPRIMERIE TOUSSOULBRUNS

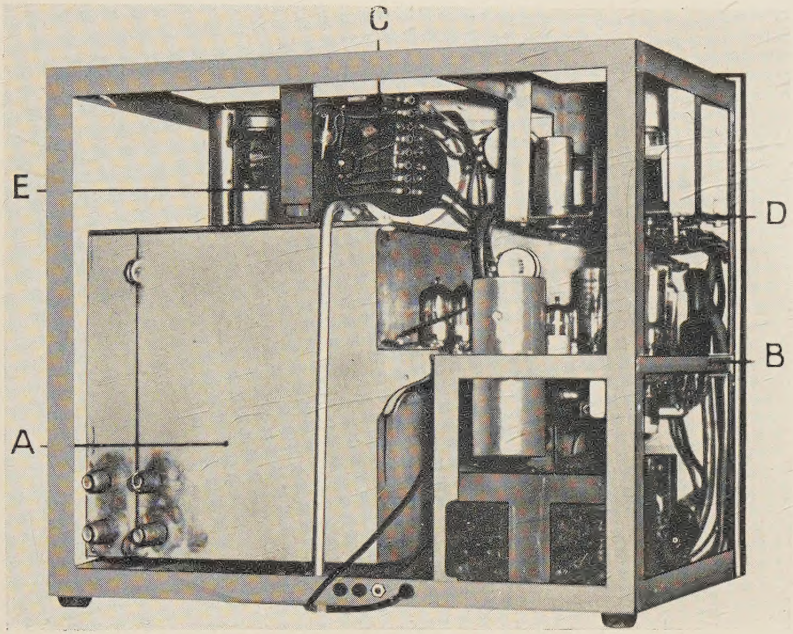

Fig. 3*a*.

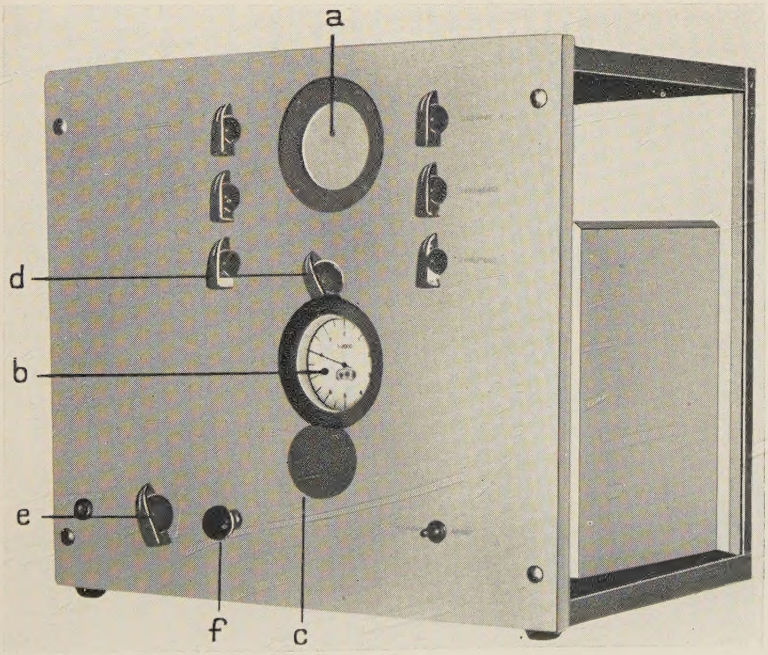

Fig. 3*b*.

Fig. 3. — Premier appareil construit pour mesurer les susceptibilités magnétiques en haute fréquence : *a*) vue par l'arrière, *b*) vue de face.

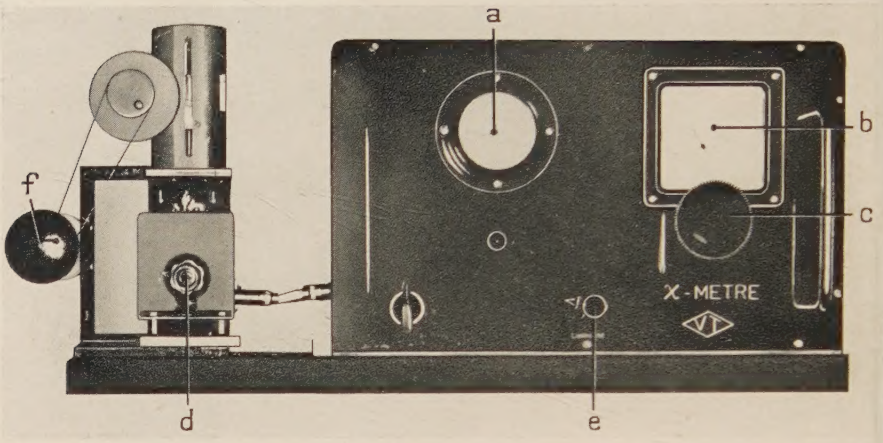

Fig. 4*a*.

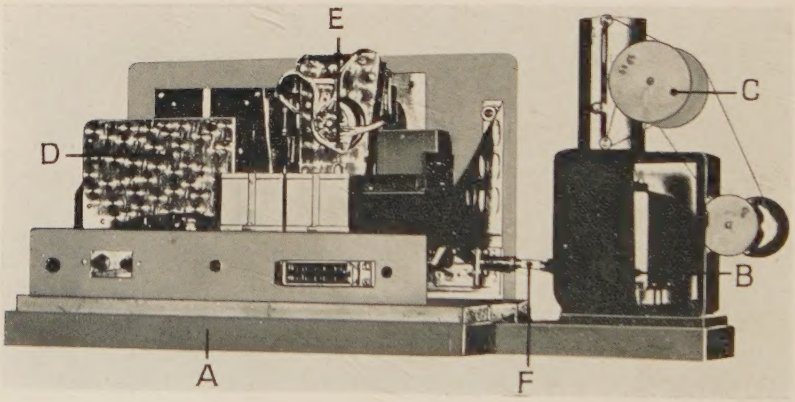

Fig. 4*b*.

Fig. 4. — Deuxième appareil construit pour mesurer les susceptibilités magnétiques en haute fréquence. *a*) vue de face, : *b*) vue par l'arrière.